



**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID**

**TESIS DOCTORAL**

**REGÍMENES IÓNICOS DE EMISIÓN VÍA  
ELECTROSPRAY. APLICACIÓN A  
PROPULSIÓN IÓNICA**

**Autor:**

**Ignacio Romero Sanz**

**Directores:**

**Dr. Prof. Juan Luis Fernández de la Mora**

**Dr. Prof. Antonio Lecuona Neumann**

**Dpto. INGENIERÍA TÉRMICA Y FLUIDOS**

**Leganés, 2010**



## **TESIS DOCTORAL**

### **REGÍMENES IÓNICOS DE EMISIÓN VÍA ELECTROSPRAY. APLICACIÓN A PROPULSION IÓNICA**

Autor: Ignacio Romero Sanz

Directores: Juan Luis Fernández de la Mora  
Antonio Lecuona Neuman

Firma del Tribunal Calificador:

Firma

Presidente:

Vocal:

Vocal:

Vocal:

Secretario:

Calificación:

Leganés, de de



***A Javier Severino Romero Pereda,  
con la ilusión de que algún día  
le sirva de inspiración.***



# **Regímenes iónicos de Emisión vía Electrospray. Aplicación a Propulsión Iónica**

Ignacio Romero Sanz  
Ingeniero Industrial. Universidad Carlos III de Madrid.  
Master of Science in Engineering and Applied Science. Yale University.

## **Resumen**

La aplicación de un campo eléctrico suficientemente elevado como para vencer la tensión superficial en un líquido conductor, tiene como resultado la deformación de la interfaz del líquido con el medio exterior, haciendo que adopte una forma cónica conocida como de Taylor, por ser éste uno de los primeros autores en estudiar el fenómeno. El vértice del menisco tiende a estirarse formando un chorro, cuya rotura en su parte final puede explicarse como consecuencia del acoplo inestable de modos clásicos de perturbación condicionados por la componente electrostática del problema. El resultado es la emisión de gotas cargadas eléctricamente y/o iones, conocida comúnmente como electrospray. El tamaño de dichas partículas depende en primera instancia de las propiedades físicas del líquido, llegando a producirse gotas de orden nanométrico. A conductividades elevadas (superiores a 1 S/m), los campos eléctricos en el vértice del cono adquieren valores característicos del orden de 1 V/nm, produciendo emisión en forma de iones.

Las aplicaciones nanotecnológicas del electrospray son importantes en campos tales como la medicina, química, electrónica, propulsión, etc. El interés es creciente en los últimos años, como muestra el elevado número de publicaciones realizadas, y en particular el galardón del premio Nobel de Química del año 2002 a John B. Fenn, por su contribución al desarrollo de métodos de ionización para el análisis de macromoléculas biológicas mediante espectrometría de masas.

El presente trabajo se centra en el estudio de las emisiones iónicas del electrospray, que permite su aplicación como sistema de propulsión espacial de elevada eficiencia y precisión. La actual tecnología de propulsión eléctrica, ha conseguido cubrir relaciones masa/carga superiores a  $10^5$  Dalton con emisiones vía electrospray en forma de gotas (propulsión coloidal). Las fuentes iónicas de plasma ( $\text{Xe}^+$ ) y de metales líquidos en caliente ( $\text{Cs}^+$  y  $\text{Au}^+$ ), no permiten superar los 197 Dalton. El rango comprendido entre ambas magnitudes estaba tradicionalmente sin cubrir. Este proyecto tiene como objetivo fundamental estudiar las condiciones en las que se pueden producir emisiones iónicas puras con relaciones masa/carga superior a los metales líquidos, con aplicación en propulsión iónica.

Para la caracterización de dichos regímenes iónicos, se diseña y construye una instalación en vacío que permite medir el tiempo de vuelo de las partículas emitidas, registrando la distribución de intensidad en función del tiempo al interrumpir súbitamente el electrospray, técnica que se conoce como *Time Of Flight* (tiempo de vuelo). Permite operar calentando el líquido para aumentar su conductividad, y posee resolución suficiente como para distinguir entre varios tipos de iones. El sistema funciona como un espectrómetro de masas (de interés no sólo en propulsión), que permite inferir la relación masa/carga de las partículas emitidas (parámetro crítico para propulsión), así como otros de notorio interés, como el empuje, el impulso específico, el flujo másico, el rendimiento, etc.

Se han estudiado sales fundidas que permanecen en fase líquida a temperatura ambiente, conocidas como líquidos iónicos. En los resultados presentados se observan por primera vez condiciones en las que la emisión se realiza exclusivamente en forma de iones (sin gotas), a temperatura ambiente para el *1-Etil-3Metil-imidazolium-Tetrafluoroborato* y en caliente para una extensa familia de líquidos iónicos. Se ha conseguido por tanto, una nueva fuente pura de iones moleculares, con la particularidad de ser la fuente de iones (de corriente significativa) más pesados que existe en la actualidad. También se incluye el estudio del *1-Etil-3Metil-imidazolium-Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*, propelente que será usado en el sistema de micropropulsión del “*Disturbance Reduction System*” de la NASA que será probado en la misión LISA Pathfinder de la ESA, como preludio de la misión LISA.



## Abstract

The application of an electric field high enough to compensate surface tension on a conductive liquid, tends to deform the interface with the external media adopting a conical geometry known as Taylor cone, since this was one of the first authors who studied to phenomena. Meniscus vortex tends to pull out forming a jet, which finally breaks due to classic jet break up phenomena conditioned by the electrostatic component of the problem. The result is the emission of electrical charged colloids and/or ions, usually known as electrospray. Size of emitted particles depends on first approach on the physical properties of the liquid, which allow producing drops up to the nanometric range. On the other hand, ions can be emitted from the tip by inducing electric fields of the order of 1V/nm with high conductive liquids (above 1S/m).

Nanotechnology applications for electrospray are important on the fields of medicine, chemistry, electronics, propulsion, etc. Interest is rising in current years as it can be notice by the high numbers of scientific publications and the 2002 Nobel prize of Chemistry granted to John B. Fenn, for the “development of soft desorption ionisation methods for mass spectrometric analyses of biological macromolecules”.

The present work is focused on the ionic emission of electrospray, which allows the application as high efficient and accurate electric propulsion system. Current technology covers  $m/q$  ratios above  $10^5$  Dalton with electrospray droplet formation (colloidal propulsion). On the other hand plasma sources ( $\text{Xe}^+$ ) and liquid metal ion sources ( $\text{Cs}^+$  and  $\text{Au}^+$ ) are above 197 Dalton, so the range in between such sources was traditionally uncovered. This project studies the conditions in which ionic emissions can be observed with higher  $m/q$  than ionic liquids but lower than colloidal electrosprays, with application in ionic propulsion.

Characterization of such regimes is made through the design and implementation of an experimental setup in vacuum which allows the time of flight measurement of the emitted particles, registering the time dependant current distribution when the electrospray is suddenly interrupted. It allows heating up the liquid in order to increase the conductivity and resolution is high enough to distinguish between different types of ions. The systems works as a rough mass spectrometer (interest not only for propulsion) which allows to determine the  $m/q$  ratio of the emitted particles, as well as to calculate other propulsion parameters as the thrust, specific impulse, mass flow rate and efficiency.

Room temperature molten salts known as ionic liquids are studied. Results show emission formed only by ions (absence of droplets) at room temperature for the *1-Etil-3Metil-imidazolium-Tetrafluoroborato* and at higher temperature for many others liquids, founding a novel source of heavy molecular ions. *1-Etil-3Metil-imidazolium-Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide* is also studied as propellant for the micropropulsion system for the NASA's “Disturbance Reduction System” to be tested in the ESA's LISA Pathfinder mission as prelude of LISA mission.



## Agradecimientos

Empecé a esbozar la recopilación de este trabajo en una playa de Cádiz, con arena bajo los pies y viento sobre la cara. El poniente de Cádiz es tan húmedo como New Haven, será por su procedencia, pero la nostalgia que trae me hizo recordar lo mucho que había vivido allí y la necesidad de agradecerlo.

La Real Academia de la lengua española define la gratitud como el “*sentimiento que nos obliga a estimar el beneficio o favor que se nos ha hecho o ha querido hacer, y a corresponder a él de alguna manera*”. Es difícil y ciertamente obligado para mí corresponder a algunas personas por el inmenso beneficio que estimo me han dado durante el presente trabajo, pero valgan estas líneas cuanto menos de sentido reconocimiento.

En primer lugar, D. Juan Fernández de la Mora, director de este trabajo, cuya generosidad y capacidad han sido siempre un ejemplo. D. Antonio Lecuona, siempre dispuesto, también un ejemplo.

Todos aquellos con los que tuve la suerte de compartir unos años inolvidables en Yale: David, Luis, Jordi, María Ángeles, Dani, Aitziber, Gabi, Eugenia, Pablo, Rodrigo, Steve, Vitto, GianFilippo, Patrick, Barbara...

Mi familia, que ha cambiado mucho desde que empecé. Los que sólo pudieron ver el principio de este trabajo, y estando siempre presentes estarían orgullosos de ver su fin. Mis padres y mi hermano, imprescindibles, fieles incondicionales del cada día y de todos días. Mi tía, que siempre ha estado, está y estará. Rosa con su apoyo sin fin y Pablo con su apoyo sin duda.

El último en llegar, el guapo, el que inunda de felicidad por donde pasa, que no quería perderse el final de esta tesis y ha aportado la motivación final. Por supuesto mi *principessa*, siempre mirando más allá, siempre una ilusión.

Aquellos amigos que tienen la capacidad de haber estado siempre, haciendo sentir que siempre estarán, Litos, Borja, Dani, Charlie, Álvaro, Oliver. Y Jorge y Miriam, que parece que siempre han estado. Los compañeros de todo, Gonzalo, Oscar y Rubén, espejos siempre de lo bueno y de lo mejor.

Los más recientes, sufridores del viento, que no siendo tan partícipes de este trabajo son partícipes del día a día: Mario por esa única combinación de generosidad, brillantez y orgullo, Paco por la entereza (y por si viene un tigre y te araña la cara), y Juan Carlos por su entrega (y porque el bien siempre triunfa).

A todos vosotros, capaces de hacer sentir imposible devolver lo que me habéis dado, gracias a todos, a todos gracias.

La real academia no menciona el bienestar que produce, será porque no os conoce...







# Índice

<b>1. Objetivos.....</b>	<b>17</b>
<b>2. Antecedentes y física del electrospray .....</b>	<b>21</b>
2.1 Análisis hidrostático .....	26
2.2 Leyes de escala y región de transición.....	30
2.3 Mecanismos de emisión iónica.....	34
<b>3. Introducción a la propulsión .....</b>	<b>41</b>
3.1 Propulsión química .....	42
3.2 Propulsión termonuclear .....	43
3.3 Propulsión eléctrica.....	44
<b>4. El electrospray como sistema de propulsión .....</b>	<b>51</b>
4.1 El propulsante de masa óptima .....	53
4.2 Rendimiento.....	57
<b>5. Instalaciones y técnicas experimentales .....</b>	<b>63</b>
5.1 Sistema de alimentación .....	67
5.2 Cámara y sistema de vacío.....	71
5.3 Pieza de entrada y sistema de calentamiento .....	76
5.4 Interruptor de voltaje .....	82
5.5 Sistema de adquisición de datos.....	88
5.6 Sistema de tratamiento de datos: osciloscopio e informática.....	98
5.7 Cálculo parámetros propulsivos .....	100
<b>6. Resultados Experimentales .....</b>	<b>105</b>
6.1 Líquidos iónicos usados y constantes físicas .....	106
6.2 Ensayos y parámetros propulsivos .....	112
6.2.1 EMI-BF <sub>4</sub> .....	113
6.2.2 EMI-Im.....	132
6.2.3 EMI-Beti .....	140
6.2.4 EMI-Methide .....	146

6.2.5 BMI-Beti .....	151
6.2.6 DMPI-Beti.....	157
6.2.7 DMPI-Methide.....	163
6.2.8 Cyphos TfO <sub>2</sub> N.....	169
6.2.9 Cyphos (CN) <sub>2</sub> N.....	176
6.2.10 MPI .....	182
6.3 Disertación sobre los diferentes regímenes y el iónico puro .....	187
6.4 El papel de la tensión superficial en el régimen iónico puro.....	191
6.5 Análisis energético y estructura espacial.....	194
<b>7. Conclusiones .....</b>	<b>205</b>
<b>8. Bibliografía .....</b>	<b>209</b>
<b>Anexo A. Glosario de términos .....</b>	<b>217</b>
<b>Anexo B. Listado de tablas y figuras .....</b>	<b>221</b>
<b>Anexo C. Medida de tensión superficial.....</b>	<b>227</b>
<b>Anexo D. Potencial de aceleración.....</b>	<b>229</b>
<b>Anexo E. Misiones espaciales LISA y LISA PATHFINDER con propulsión eléctrica.....</b>	<b>233</b>



# 1. Objetivos

Esta tesis doctoral se centra en el estudio de un sistema de atomización de tipo electrostático (electrospray) como sistema de propulsión eléctrica. Para ello se pretende conocer el comportamiento físico de dichos electrosprays en su régimen de emisión iónica, buscando dar explicación científica a los mecanismos (si los hubiere) que favorecen dichas emisiones de iones respecto de otras emisiones en forma de gotas (régimen coloidal), cuyo comportamiento ha sido tradicionalmente más estudiado.

El primer objetivo, es el diseño y construcción de una instalación experimental, que permita estudiar los electrosprays empleando la técnica de medición del tiempo de vuelo de las partículas emitidas. Las prestaciones de dicha instalación están determinadas principalmente por su resolución, capacidad de regulación, capacidad de control de temperatura, capacidad de experimentación en alto vacío y capacidad de empleo para otras técnicas experimentales derivadas de la medición del tiempo de vuelo tales como la medida del potencial de parada.

El segundo objetivo, que no secundario, es la exploración y estudio de los regímenes iónicos de emisión de los electrosprays, utilizando para ello los

denominados líquidos iónicos (sales fundidas a temperatura ambiente). La elevada conductividad de estos líquidos los hace especialmente atractivos para buscar regímenes iónicos de emisión, con interesantes aplicaciones en propulsión eléctrica, pero también en espectrometría y química en general. El trabajo que comprende esta tesis doctoral permite mostrar la primera observación sobre la generación masiva de iones vía electrospray, donde bajo ciertas condiciones, se elimina completamente la emisión coloidal.

La estructura de esta tesis doctoral consiste, en una primera parte (capítulo dos) donde se realiza una introducción sobre la atomización de origen electrostática o electrospray como medio para producir partículas cargadas eléctricamente, y donde se describen los principios físicos que gobiernan dicho fenómeno. A continuación se describen tecnológicamente los diferentes tipos de propulsión (capítulo tres), repasando brevemente su historia, así como sus ventajas e inconvenientes desde un punto de vista ingenieril. Se hace especial énfasis en la importancia de la propulsión eléctrica y en sus diferentes variantes, incluyendo los motores coloidales (conocidos por su acepción inglesa *colloid thrusters*) como sistemas de propulsión eléctrica mediante el uso de electrosprays. El capítulo cuatro describe conceptualmente las ventajas del uso derivado de los electrosprays como sistemas de propulsión eléctrica, explicando la importancia de la masa óptima de las partículas emitidas, así como la evolución del rendimiento propulsivo en función del tipo de partículas. A continuación (capítulo cinco), se describen las instalaciones experimentales construidas para el estudio de los electrosprays en vacío que pretenden alcanzar las condiciones previstas en el capítulo anterior. Los resultados experimentales obtenidos son presentados y comentados en el capítulo siguiente (capítulo seis), donde se discuten las condiciones observadas de emisión de iones en ausencia de gotas. Por último se presentan las conclusiones más importantes en forma de resumen en el capítulo siete, describiendo adicionalmente los potenciales trabajos futuros.

Los casi tres años de duración de investigación experimental de este trabajo, han sido financiados por la NASA y la U.S. AIR FORCE, bajo contrato de estas últimas con la Universidad de Yale (lugar en donde se ha realizado todo el

trabajo), y bajo supervisión del Catedrático de dicha universidad, D. Juan Fernández de la Mora.

Como resultado de este trabajo se han realizado dos publicaciones en el *Journal of Applied Physics*, (Romero-Sanz *et ál.* 2003 y 2004) una en el *Journal of Propulsion and Power* (Romero-Sanz *et ál.* 2005) y otra más será publicada en breve. Adicionalmente, se han presentado diversos trabajos a varios congresos sobre propulsión, en el *Space Propulsion Laboratory* del MIT (Massachussets Institute of Technology), en la NASA-JPP (*Jet Propulsion Laboratory*) en el 39º Congreso Internacional sobre Propulsión, celebrado en Alabama, EEUU (Romero-Sanz 2003). Además se ha colaborado como coautor en otra publicación (Garoz *et ál.* 2007) y en el capítulo *Taylor cones of ionic liquids as ion sources: The role of electrical conductivity and surface tension*, del libro *Ionic Liquids: Not Just Solvents Anymore* (Larriba *et ál.* 2007).

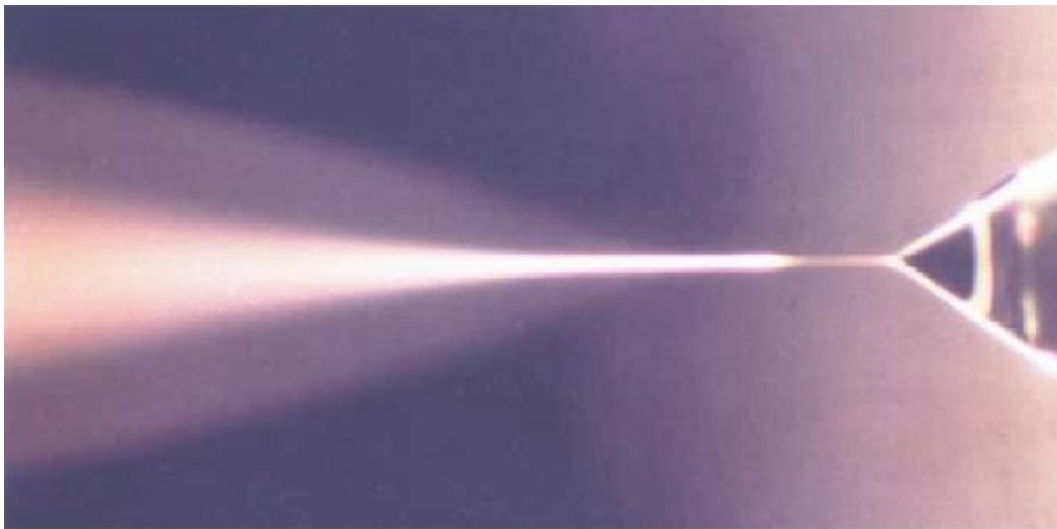


## 2. Antecedentes y física del electrospray

La aplicación de un campo eléctrico en las inmediaciones de un líquido conductor origina una corriente eléctrica en el propio líquido que provoca una acumulación de carga superficial. El campo eléctrico, junto con la carga superficial, provocan un esfuerzo eléctrico. Cuando éste es lo suficientemente elevado como para vencer la tensión superficial, se deforma la interfaz del líquido con su medio exterior (típicamente vacío, pero también dieléctrico, Barrero *et ál.* 2004), en la dirección del campo aplicado, adoptando diversas geometrías con tendencia cónica. Las inestabilidades iniciales en la formación pueden estudiarse por aplicación de la inestabilidad de Tonks-Frenkel para superficies líquidas inicialmente planas sometidas a un campo externo uniforme (ver Landau & Lifshitz 1960, también Taylor 1965), o alternatively por la teoría de Rayleigh 1882 para superficies cargadas inicialmente esféricas.

Las configuraciones resultantes son potencialmente diversas y la gran multitud de regímenes existentes permanece en su mayor parte inexplorada, si bien es de destacar el esfuerzo de identificación y clasificación de muchos de ellos llevado a cabo por Cloupeau & Prunet-Foch (1989, 1990 y 1994). Destaca por su estabilidad e interés científico el modo cono-chorro, donde el menisco adopta forma de cono, cuyo vértice tiende a estirarse formando un chorro esbelto que termina rompiéndose en forma de gotas cargadas eléctricamente.

Zeleny en 1914, fue probablemente el primero en observar experimentalmente emisiones de partículas cargadas eléctricamente a partir de dicho fenómeno, algunos años más tarde, G. I. Taylor en 1964, fue el primero en plantear matemáticamente el problema. Con una aproximación hidrostática, obtiene una solución analítica para la forma cónica del menisco, conocida desde entonces como de Taylor. Otros autores realizan una aproximación asintótica (ver por ejemplo Cherney 1999).



**Figura 2.0.1.** Fotografía de electro spray estable realizada por Pantano *et ál.* 1994. Se distinguen menisco, chorro y nube de partículas.

El problema completo es relativamente difícil de modelizar en detalle, debido principalmente a la disparidad de escalas que intervienen, así, mientras el chorro puede tener diámetros de escala nanométrica para líquidos altamente conductores, la base del cono puede alcanzar valores cercanos al milímetro. Dicha disparidad de escalas, permite por otro lado estudiar las dos zonas de forma independiente, por un lado el cono, de comportamiento hidrostático (ver por ejemplo Barrero *et ál.* 1998) y donde domina el mecanismo de conducción frente a la baja velocidad del fluido, y por otro lado el chorro, donde la convección de carga superficial es el mecanismo dominante. Basado precisamente en esta variación del mecanismo dominante en el transporte de carga, Fernández de la Mora & Loscertales (1994) obtuvieron las leyes de

escala que permiten estimar la corriente emitida en función del caudal de operación, para electrosprays dentro del rango de funcionamiento más característico, que comprende conductividades típicas de entre 0.001 S/m y 1 S/m. Se distingue típicamente un régimen de emisión coloidal, en el que el chorro se rompe en forma de gotas de elevada monodispersidad en el entorno del caudal mínimo (Tang & Gómez 1994). En la condición extrema de líquidos con muy baja conductividad, el chorro aumenta drásticamente su diámetro, confundiéndose con el cono y haciendo inútil el análisis independiente de ambas regiones.

En el límite opuesto, de líquidos altamente conductores (1 S/m), el chorro se hace nanométrico y se pueden originar campos eléctricos en el entorno de 1 V/nm, lo que permite la evaporación directa de iones, y cuyo objeto principal de estudio constituye este trabajo de tesis.

En lo que se refiere a la zona de transición entre el cono y el chorro, el movimiento del líquido condiciona el balance entre esfuerzos eléctricos y tensión superficial, ya que por una lado añade esfuerzos adicionales de presión y viscosidad (Fernández de la Mora *et ál.* 1990) y por otro lado modifica la propia distribución de carga (Fernández de la Mora & Loscertales 1994). Numerosos autores intentan buscar soluciones numéricas o analíticas al problema (Pantano *et ál.* 1994, Gañán-Calvo 1997, Barrero 1998, Carretero & Martínez-Sánchez 2002) destacando Higuera 2003 por alcanzar soluciones no exclusivamente asintóticas. Finalmente una extensa revisión de la literatura existente que se lleva cabo por Fernández de la Mora en 2007.

Respecto a sus aplicaciones y contexto científico, decir que en la actualidad el interés por el electrospray es más que notorio, como muestran las más de 1500 publicaciones al año existentes<sup>1</sup>, cuyo principal campo de aplicación sigue siendo la espectrometría de masas, con evidentes derivaciones implícitas en medicina, biología, química, etc. El galardón del premio Nobel de Química 2002 a John B. Fenn (investigaciones iniciadas en 1989) por su contribución a la

---

<sup>1</sup> dato obtenido de Fernández de la Mora 2007

técnica de ionización de macromoléculas vía electrospray, supuso sin duda un gran reconocimiento de la comunidad científica al electrospray.

Por otro lado, el desarrollo creciente de técnicas de microfabricación y el elevado interés de los últimos tiempos por la nanotecnología están abriendo el abanico de aplicaciones para el electrospray, destacando usos tan diversos como la generación de membranas y materiales microporosos, limpieza de superficies (Mahoney 1998) o el análisis de movilidad eléctrica vía DMA (del inglés *Differential Mobility Analyzer*). Esta técnica se combina perfectamente con la espectrometría de masas, permitiendo separación de partículas por movilidad eléctrica y por masa de forma conjunta (ver por ejemplo Rosell-Llompart & Fernández de la Mora 1994).

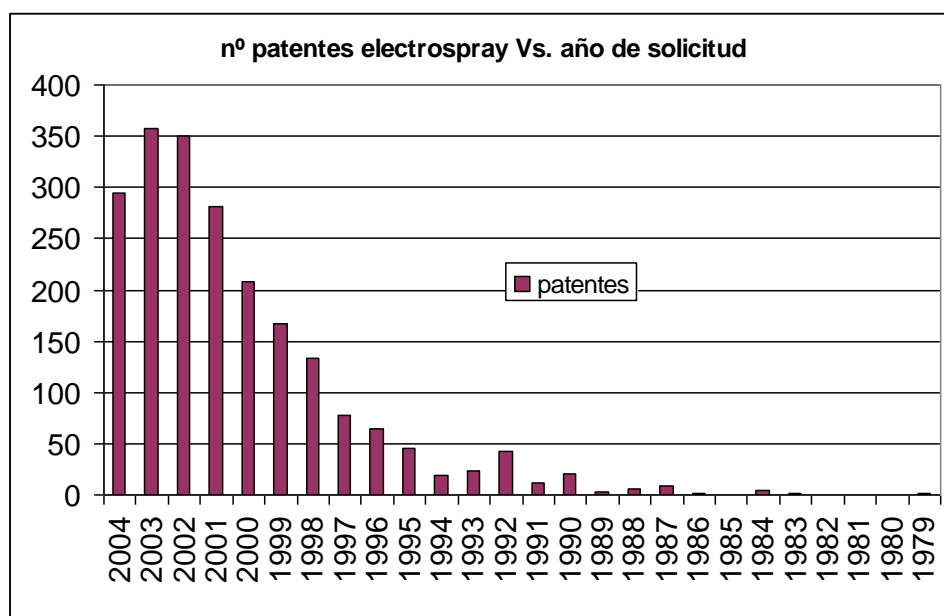
En propulsión eléctrica, el motor coloidal es conocido desde la época de los años 60 (ver por ejemplo Kron 1962, Singer 1962, Perel 1967 o Huberman 1974), y a través de metales líquidos bien extendidos desde los años 90 (Prewett 1991), si bien en la última década renace significativamente el interés como consecuencia del incremento de actividad investigadora en el campo (Martínez-Sánchez & Fernandez de la Mora 1999 o Gamero-Castaño & Hruby 2000) y síntesis de nuevas sustancias, así como por el incremento de posibilidades gracias al desarrollo de la microfabricación, destacando en este ámbito el grupo de Martínez-Sánchez del MIT, EEUU (ver por ejemplo Velásquez *et ál.* 2003 y Velásquez 2004).

Destacar también el uso del electospray en forma de bicapa, donde dos capilares concéntricos alimentados por líquidos inmiscibles permiten generar un electrospray que forma un chorro que se rompe en forma de gotas recubiertas por el líquido externo, desarrollando así una interesante técnica de micro/nanoencapsulación (Loscertales 2002), y fabricación de micro/nanotubos con importantes aplicaciones en medicina e incluso en la industria alimenticia.

En general cualquier técnica donde sea requerido el uso de una fuente de iones o de una forma controlada de micro/nanoatomización de partículas. Dicha



disparidad de posibles aplicaciones, unido probablemente al auge surgido en torno a la concesión del premio Nobel, se ha traducido también en una explosión de solicitudes de patentes, cuya eclosión nace a finales de los años 90 y principios de 2000 y cuya evolución puede observarse en la siguiente figura:



**Figura 2.0.2.** Número de expedientes de patente sobre electrosprays frente a su año de solicitud<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> número de expedientes que contienen la palabra electrospray en cualquiera de los campos título, resumen o reivindicaciones. Al reflejar el número de expedientes, una misma patente cuenta tantas veces como países en los que ha sido extendida. No se hace distinción entre patentes concedidas y solicitudes, por lo que la gráfica debe ser utilizada para estimar tendencias en lugar de valores absolutos

## 2.1 Análisis hidrostático

El problema del electrospray es susceptible de análisis hidrostático, exceptuando la pequeña zona en la punta del menisco donde se forma el chorro. Teniendo en cuenta el tamaño del cono, dicha zona es despreciable, quedando restringida a un punto de singularidad. Esta aproximación al problema fue la primera realizada de forma rigurosa, y fue abordada por Taylor en 1964. Este autor explica el mantenimiento estable del menisco como combinación de una fuerza eléctrica y la tensión superficial ( $\gamma$ ).

La fuerza eléctrica que tira del líquido viene determinada a partir del tensor de esfuerzos electromagnéticos (o tensor de Maxwell), cuyas componentes normal y tangencial son (ver Landau & Lifshitz 1960):

$$\tau_n = \frac{1}{2} \varepsilon_0 [(E_n^2 - \varepsilon E_{nl}^2) + (\varepsilon - 1)E_t^2] \quad (2.1.1)$$

$$\tau_t = \sigma E_t \quad (2.1.2)$$

La componente normal del esfuerzo eléctrico representa la fuerza normal por unidad de área o presión eléctrica ( $P_E$ ) que actúa, en el caso de un conductor ideal ( $E_t=0$ ) en ausencia de campo eléctrico interno ( $E_{nl}=0$ ), tirando del líquido de forma cuadrática respecto del campo normal aplicado, es decir:

$$P_E = \frac{1}{2} \varepsilon_0 E_n^2 \quad (2.1.3)$$

El término opuesto, es decir aquel que tira del líquido hacia su interior, viene determinado en función de la tensión superficial,

$$P_\gamma = \gamma \nabla \cdot \hat{n} \quad (2.1.4)$$

donde  $\hat{n}$  es el vector unitario normal a la superficie y cuyo gradiente se puede expresar en función de los radios de curvatura  $R_1$  y  $R_2$  de la interfase del líquido con el medio exterior,

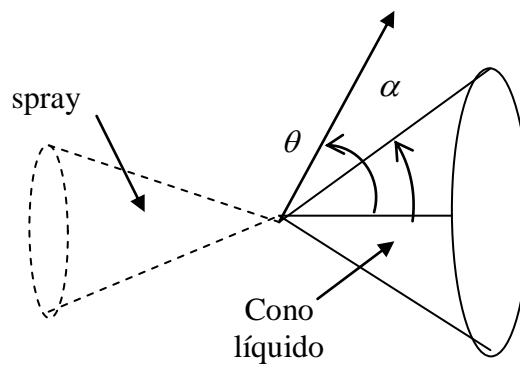
$$\nabla \cdot \hat{n} = \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (2.1.5)$$

Utilizando coordenadas polares (figura 2.1.1) vemos que  $R_1 = \infty$ , además podemos considerar  $R_2 = r \tan \alpha$  como consecuencia del teorema de Meusnier<sup>3</sup>, obteniendo para la tensión capilar la siguiente expresión,

$$P_\gamma = \frac{\gamma}{r} \cot(\alpha) \quad (2.1.6)$$

Se deduce de la condición de equilibrio de ambas presiones (ecuaciones 2.1.3 y 2.1.6), que el campo eléctrico  $E$  debe ser proporcional a la raíz cuadrada de  $r$ , y ser una función del ángulo  $\theta$ , definido en coordenadas polares respecto del eje de simetría del cono ( $\theta = 0$ ),

$$E_n = \sqrt{\frac{2\gamma \cot \alpha}{\epsilon_o r}} \quad (2.1.7)$$



**Figura 2.1.1.** Representación esquemática del cono de Taylor y la emisión.

<sup>3</sup> "dada una curva sobre una superficie, el centro de curvatura en un punto es la proyección, sobre el plano oscilador de la curva en el punto, del centro de curvatura de la sección normal de la superficie que es tangente a la curva en este punto"

Podemos además introducir la función potencial  $\Phi$  tal que:

$$E_n = -\nabla\Phi \quad (2.1.8)$$

de manera que el problema queda reducido a la resolución de la ecuación de Laplace con simetría axilsimétrica ( $\partial/\partial\phi = 0$ ):

$$\nabla^2\Phi = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial\Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \text{Sen}\theta} \frac{\partial}{\partial\theta} \left( \text{Sen}\theta \frac{\partial\Phi}{\partial\theta} \right) = 0 \quad (2.1.9)$$

La única solución axilsimétrica para el problema, con la requerida dependencia de  $r$  es:

$$\phi = -(2\gamma/\varepsilon_0)^{1/2} F(\theta) \quad (2.1.10)$$

$$F(\theta) = [mP(\theta) + SQ(\theta)] \quad (2.1.11)$$

Donde el factor  $(2\gamma/\varepsilon_0)^{1/2}$  se introduce para hacer tanto  $F$  como las constantes  $m$  y  $n$  adimensionales. Las funciones  $P$  y  $Q$ , son funciones independientes de Legendre de grado  $\frac{1}{2}$  y orden 0, donde  $P$  denota la función estandarizada  $P_{\frac{1}{2}}$ , mientras que  $Q$  denota la correspondiente función estandarizada  $Q_{\frac{1}{2}}$  pero multiplicada por una constante tal que se cumplan las condiciones de simetría  $Q(\theta) = P(\pi - \theta)$  y  $P(0) = Q(\pi) = 1$ .

Taylor eligió para sus condiciones de contorno que la superficie del líquido  $\theta = \alpha$  fuera equipotencial y que el campo sea regular fuera del cono. En este caso particular, debido a que  $P$  es singular cuando  $\theta = \pi$  y analítica cuando  $\theta = \alpha$ , la condición de regularidad para el eje desde el exterior (lado del aire)  $\theta = \pi$  requiere que  $m = 0$ , mientras que la condición de equipotencialidad  $F(\alpha) = 0$  fuerza a que  $Q(\alpha) = 0$ . La única solución posible se da para este cono especial

de Taylor cuando el semiángulo  $\alpha_T$  vale  $49.29^\circ$ , para el cual  $Q$  se anula. Finalmente, la constante  $S$  se fija para obtener la condición de equilibrio mecánico  $P_E = P_\gamma$  cuando  $\theta = \alpha$ , de forma que:

$$F_T(\theta) = [Q(\theta)/Q'(\alpha)]/(\tan \alpha)^{\frac{1}{2}} \quad (2.1.12)$$

Consecuencia inmediata de estos resultados (avanzado y confirmado experimentalmente por Zeleny 1915), es que el cuadrado del potencial  $V_0$  al cual el cono se empieza a formar, es lineal con la tensión superficial del líquido y con el diámetro de la base del cono.

Taylor obtiene una solución única al problema, proporcionando un valor para el semiángulo del cono que satisface la física que lo gobierna. Valores muy próximos al mencionado de Taylor se observan experimentalmente, sin embargo, se ha visto también, que el cono permanece estable en un rango de caudales y voltajes, que originan formas cónicas con semiángulos variables. El problema real ofrece por tanto más soluciones que la aportada por Taylor.

El análisis puede ampliarse al incluir la modificación del campo eléctrico externo como consecuencia de la presencia del chorro cargado y de las partículas cargadas emitidas por este. Así Fernández de la Mora 1992 obtiene una nueva solución para el potencial corregido por dicho efecto, que permite obtener diferentes ángulos para el cono (menores que el ángulo de Taylor) en función de la carga emitida. La inclusión del efecto de la carga del chorro es también contemplada por Cherney 1999 e Higuera 2003 para determinar la forma del vértice del menisco.

## 2.2 Leyes de escala y región de transición

En el régimen coloidal, el comportamiento del electrospray dentro del rango de estabilidad, ha sido observado y explicado en épocas más recientes por otros autores, destacando las denominadas “*leyes de escala*”. Fernández de la Mora & Loscertales 1994 son los primeros en aportar una caracterización experimental sustentada teóricamente. Otros autores como Gañán-Calvo *et ál.* 1997 y 2004, Chen & Pui 1997, Cherney 1999(2), Gamero & Hruby 2002, Higuera 2003 y 2009 e Higuera & Barrero 2005 realizan también análisis posteriores.

La aproximación de Fernández de la Mora & Loscertales considera por primera vez el chorro como efecto importante en la descripción del fenómeno. El modelo desarrollado está basado en el estudio del mecanismo del transporte de carga que ocurre en la zona de transición entre el cono y el chorro. Supone que la convección de carga superficial es dominante en regiones cercanas a la punta del cono, donde el tiempo de residencia de una partícula fluida que viene dado por,

$$t_{res} \approx \frac{a^3}{Q} \quad (2.2.1)$$

(siendo  $a$  el radio local de la región de transición y  $Q$  el caudal), se hace comparable al tiempo eléctrico de relajación:

$$t_{rel} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{K} \quad (2.2.2)$$

La región en la que ambos tiempos característicos se hacen comparables define una longitud característica, que viene dada por:

$$\hat{r} = \left( \frac{\varepsilon \varepsilon_0 Q}{K} \right)^{1/3} \quad (2.2.3)$$

Por otro lado, considerando que la corriente en esta zona es debida a la convección de carga en la superficie, podemos expresar dicha corriente de la forma,

$$I_{\text{sup}} = \sigma u_{\text{sup}} (2\pi \text{Sen} \alpha_{\text{Taylor}}) \quad (2.2.4)$$

donde  $\sigma$  es la densidad de carga superficial, la cual puede ser calculada despreciando en primera aproximación el campo eléctrico en el interior del líquido,

$$\sigma = \varepsilon_0 E_n \quad (2.2.5)$$

la velocidad  $u_s$  puede ser calculada a partir del flujo volumétrico  $Q = A u_s$ , siendo  $A$  el área de la sección transversal determinado por  $A = 2\pi r^2 (1 - \text{Cos} \alpha_{\text{Taylor}})$ .

A partir de dichas expresiones y considerando que estamos aproximando la corriente emitida en la zona del chorro-cono a la corriente superficial de carga (es decir  $a = \hat{r}$ ), podemos reescribir la expresión (2.2.4) de la forma,

$$I = \sqrt{\frac{\text{Sen} 2\alpha_{\text{Taylor}} \gamma K Q}{(1 - \text{Cos} \alpha_{\text{Taylor}})^2 \varepsilon}} \quad (2.2.6)$$

Fernández de la Mora & Loscertales encontraron experimentalmente una correlación para la corriente en función del caudal que guarda gran parecido con la expresión anterior,

$$I = f(\varepsilon) \left( \frac{\gamma K Q}{\varepsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.2.7)$$

donde  $f(\varepsilon)$  es un parámetro adimensional que depende exclusivamente del líquido, y para aquellos líquidos de elevadas constantes dieléctricas puede decirse que es de orden 20. Las diferencias entre el modelo teórico (2.2.6) y la

correlación experimental (2.2.7) radican en la diferencia del factor  $f(\varepsilon)$  y cuya posible explicación pudiera ser el efecto del campo interno despreciado en (2.2.5).

Sea cual fuere la causa de la diferencia entre el resultado experimental y el predecible teórico, las ecuaciones (2.2.7) y (2.2.6) muestran una dependencia cuadrática entre el caudal y la corriente emitida de gran valor para la ciencia de los electrosprays. La relación es válida en regímenes de emisión coloidal y deja de cumplirse cuando el líquido posee una conductividad muy elevada, en cuyo caso se inducen emisiones en forma de iones que dificultan o imposibilitan la operación en un gas. En un vacío se origina un comportamiento retrogrado tal que la corriente aumenta al disminuir el caudal.

Existe además otro parámetro de interés en el modelo de Fernández de la Mora & Loscertales, que es el caudal adimensional  $\eta$  :

$$\eta = \sqrt{\frac{\rho K Q}{\gamma \varepsilon \varepsilon_0}} \quad (2.2.8)$$

donde  $\rho$  es la densidad del líquido. Este parámetro delimita los límites de validez de la correlación (2.2.7), marcando un límite en torno a la unidad que determina el caudal mínimo bajo el cual el cono de Taylor permanece estable. Por debajo de dicho valor el cono se vuelve inestable y termina por desaparecer.

Por otro lado, el tamaño de las gotas puede ser caracterizado a través del radio del chorro, cuyo tamaño característico se ha estimado en (2.2.3) al hacer comparable los tiempos de residencia y de relajación. El efecto del caudal es introducido por Gañán-Calvo 1997 donde considera:

$$r_{Ga} \approx \eta^{1/3} \hat{r} \quad (2.2.9)$$



Y también por Cherney 1999, quien tiene en cuenta en el análisis el efecto de la carga del chorro sobre el campo eléctrico, obteniendo:

$$r_{Ch} \approx \eta^{2/5} \hat{r} \quad (2.2.10)$$

Cherney estima también la longitud característica del chorro considerando la inestabilidad de Rayleigh para chorros no cargados:

$$L_{Ch} \approx \eta^{4/5} \hat{r} \quad (2.2.11)$$

Fernández de la Mora 2007 generaliza el efecto del caudal:

$$r_F \approx \eta^n \hat{r} \quad (2.2.12)$$

haciendo notar que al ser el caudal adimensional de orden unidad y  $n$  un número pequeño, la determinación exacta por métodos experimentales es extremadamente difícil.

## 2.3 Mecanismos de emisión iónica

Bajo determinadas circunstancias, los electrosprays son capaces de emitir no sólo gotas cargadas eléctricamente, sino también iones. En la práctica esto ocurre cuando el campo eléctrico resultante perpendicular a la superficie es lo suficientemente elevado.

La bibliografía es abundante en términos de obtener formulaciones teóricas que permitan describir el fenómeno de emisión de iones a partir de gotas cargadas eléctricamente, por lo que podemos aproximarnos al problema recurriendo a dichos modelos. Desde el punto de vista teórico, existen dos modelos tradicionales que explican el fenómeno de emisión de iones a partir de gotas cargadas eléctricamente:

- a) Modelo del residuo cargado de Dole.
- b) Modelo de evaporación de iones de Iribarne & Thomson.

En el primer modelo (Dole *et ál.* 1968, y con posterioridad Gieniec *et ál.* 1984) el disolvente de una gota con carga neta distinta de cero, empezaría a evaporarse en un medio gaseoso, originando una reducción progresiva en el diámetro de la gota. La gota sigue disminuyendo de tamaño hasta alcanzar un tamaño crítico, que queda determinado por la máxima carga que puede albergar y conocido como límite de Rayleigh:

$$q_g^{\max} = 8\pi\sqrt{\gamma\epsilon_0 R_g^3} \quad (2.3.1)$$

Dicho límite se determina con un análisis de estabilidad y resulta ser tal que la presión eléctrica (2.1.3) asociada al campo eléctrico en una gota cargada  $E = q_g/(4\pi\epsilon_0 R_g^2)$ , es idéntica a la presión capilar  $2\gamma/R_g$  donde  $q_g$  es la carga eléctrica de la gota, y  $R_g$  su radio.

La continua evaporación del disolvente hace que las cargas se encuentren cada vez más cerca, llegando un momento en el que las fuerzas de repulsión entre

ellas se hacen demasiado grandes. Al no poder ser contenidas por la tensión superficial, la gota se rompe en gotas más pequeñas con mayor nivel de carga, fenómeno que se conoce como “explosión coulombica” (ver por ejemplo Fernández de la Mora 1996). En este proceso de explosión también pueden formarse iones, o gotas muy pequeñas con un nivel de carga unitario (ion solvatado), al seguir evaporándose el disolvente, queda finalmente el ion. Gómez & Tang 1994 fotografían y estudian este fenómeno para gotas resultantes de un electrospray.

Simultáneamente a la evaporación de disolvente puede suceder la evaporación directa de iones desde las gotas. Si esto ocurre más rápidamente que la evaporación de disolvente evita las explosiones coulombicas.

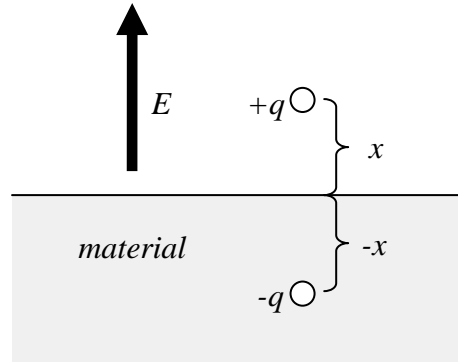
Irbarne & Thomson (1976, 1979 y 1983) desarrollan un modelo para explicar la evaporación directa de iones desde las gotas cargadas eléctricamente, que puede adicionalmente ser usado para explicar la evaporación de iones desde una superficie genérica de un líquido cargado eléctricamente, no necesariamente desde una gota. Incluye una aproximación cinética al problema que es no obstante muy útil para el caso de las gotas.

La densidad de corriente (carga eléctrica por unidad de tiempo y de área) que se aproxima a la interfaz del líquido con el medio exterior es:

$$j = \sigma \frac{kT}{h} e^{\frac{\Delta G_0}{kT}} \quad (2.3.2)$$

donde  $\Delta G_0$  es la energía de activación para extraer un ión de la solución a la fase gas. El proceso es activado térmicamente, pero a temperatura ambiente la energía no es lo suficientemente elevada como para que se produzca la evaporización. La aplicación de un campo eléctrico externo facilita no obstante el proceso al reducir la energía de activación.

Podemos estimar el trabajo necesario para arrancar un ion de un material por acción de un campo eléctrico externo, a partir de la carga imagen que suponemos atrae a dicho ion hasta la superficie, tal y como se muestra en la figura 2.3.2.



**Figura 2.3.2.** Ion y carga imagen equidistantes en un material sometido a un campo eléctrico externo ( $E$ ).

La fuerza necesaria para extraer el ion de su medio, esta compuesta por la resultante de la fuerza necesaria para traer la partícula desde el infinito hasta la posición  $x$  donde se sitúa la carga imagen, más aquella fuerza necesaria para aplicar el campo eléctrico:

$$F = \frac{-q^2}{4\pi\epsilon_0(2x)^2} + qE \quad (2.3.3)$$

De donde podemos obtener el trabajo necesario:

$$W = \int_x^\infty F dx \quad (2.3.4)$$

Integrando tenemos

$$W = -\frac{q^2}{16\pi\epsilon_0 x} - qEx \quad (2.3.5)$$

La ecuación resultante presenta un máximo en:

$$x_{\max} = \left( \frac{q}{16\pi\epsilon_0 E} \right)^{1/2} \quad (2.3.6)$$

y por consiguiente un trabajo máximo en dicho punto:

$$W_{\max} = - \left( \frac{q^3 E}{4\pi\epsilon_0} \right)^{1/2} \quad (2.3.7)$$

Esta expresión cuantifica la reducción de la barrera energética para evaporar un ion como resultado de la aplicación de un campo eléctrico externo y se conoce como la *depresión de Schottky*. Aunque es en principio aplicable sólo a una superficie infinitamente conductora, Loscertales & Fernández de la Mora 1995 la utilizaron como primera aproximación para líquidos con  $\epsilon \gg 1$ . De esta manera, la ecuación 2.3.2 puede corregirse para tener en cuenta este efecto, resultando:

$$j = \sigma \frac{kT}{h} e^{-\frac{1}{kT} \left( \Delta G_0 - \left( \frac{q^3 E}{4\pi\epsilon_0} \right)^{1/2} \right)} \quad (2.3.8)$$

Sin embargo, el requerimiento energético para arrancar el ion no es condición suficiente para que el proceso ocurra, este tiene que suceder a una determinada velocidad (típicamente del orden de microsegundos), por lo que es conveniente estudiar la cinética de la reacción. El proceso de evaporación de un ion a partir de la concentración de iones en la superficie de la gota, puede ser tratado como una reacción de primer orden,

$$-d \ln c / dt = b \quad (2.3.9)$$

de forma que  $c$  es la concentración de iones en la superficie de la gota y  $b$  es la velocidad específica de la reacción, determinada por

$$b = (kT/h) e^{-\Delta G^+ / RT} \quad (2.3.10)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann,  $h$  la constante de Planck y  $\Delta G^+$  el aumento en la barrera energética originado en la posición equilibrio del ion en la gota. Para que ocurra el proceso, la velocidad de la reacción es típicamente del orden del tiempo disponible, dado por el ritmo de evaporación del disolvente en la gota.

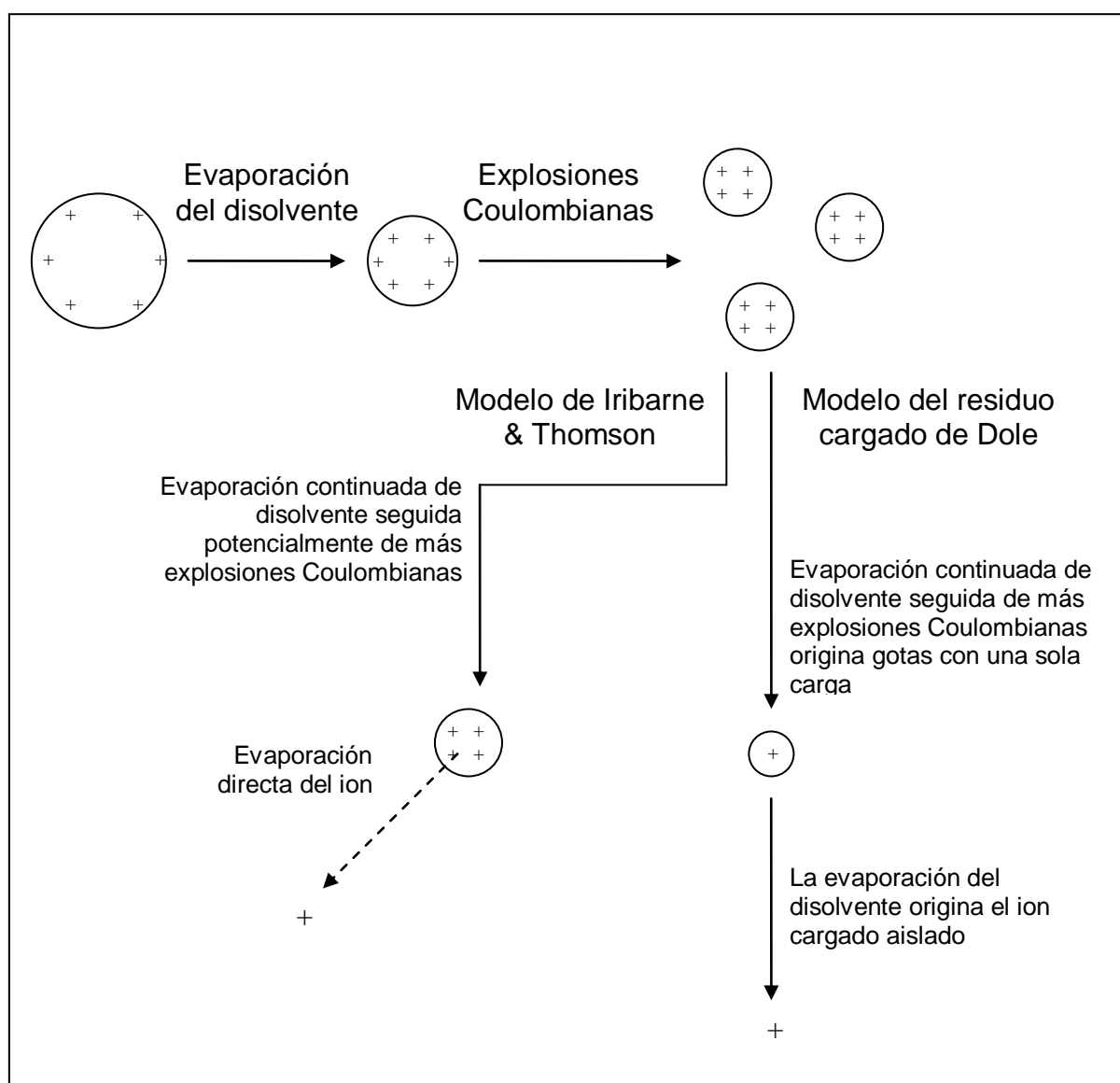
Valores característicos para la energía están en el entorno de 1-2 eV (Iribarne&Thomson 1976, pero también Gamero & Fernández de la Mora 2000), por lo que podemos calcular el campo eléctrico necesario para alcanzar dicha magnitud:

$$E > \frac{4\pi\epsilon_0(1-2eV)^2}{q^3} \approx (1-2)V / nm \quad (2.3.11)$$

En lo que al electrospray se refiere, el campo eléctrico es inversamente proporcional a la raíz cuadrada del radio (ecuación 2.1.7), por lo que alcanzará valores más elevados cuanto más nos aproximemos al vértice del cono, y por consiguiente será esta la zona más probable de emisión de iones. Además, el campo eléctrico sigue aumentando a medida que nos acercamos a la región de transición cono-chorro, alcanzando un máximo estimado por Gamero & Fernández de la Mora 2000:

$$E_{\max} = \frac{\gamma^{1/2} K^{1/6}}{\epsilon_0^{2/3} Q^{1/6}} \quad (2.3.12)$$

Guerrero *et ál.* 2007 corrigen el valor de este campo máximo introduciendo una función dependiente de  $\epsilon$ . El resultado en cualquier caso tiene especial interés por evidenciar una dependencia del campo eléctrico máximo con la conductividad y del caudal. Conductividades elevadas y caudales pequeños originan un campo eléctrico elevado, lo que provoca la emisión de iones. En cuanto a la emisión iónica destacar también el trabajo de Castro 2009 en su tesis doctoral.



**Figura 2.3.1.** Comparación de los modelos de evaporación iónica de Iribarne & Thomson y de Dole a partir de gotas.





### **3. Introducción a la propulsión**

Una vez comentadas las bases de la física del electrospray, es conveniente hacer una pequeña introducción sobre la propulsión y sus diferentes tipos, antes de proceder a estudiar el electrospray como un sistema viable para propulsión.

La propulsión consiste en impartir movimiento a un objeto transfiriéndole un empuje. Fenómeno al cual la física da explicación gracias a la tercera ley de Newton, que establece que, para cada acción existe una reacción equivalente y opuesta.

Siempre que un cuerpo se mueve en una dirección determinada, existe un segundo cuerpo que recibe la reacción de la fuerza que acelera el primero. Así cuando un caminante anda, empuja a la tierra hacia atrás con la misma fuerza que le empuja a él hacia delante. Cuando un avión vuela, empuja a través de sus hélices masas de aire hacia atrás, que le proporcionan fuerza hacia delante, venciendo el rozamiento del aire que lo rodea. Cuando un cohete se mueve en el espacio, expulsa continuamente combustible a gran velocidad que lo acelera hacia delante. La diferencia entre el cohete y el caminante es que el caminante aplica la fuerza contra una masa externa (la tierra), mientras que el cohete carga con la masa sobre la que aplica dicha fuerza, y que expulsa al aplicarla.

La energía disponible para este movimiento, es compartida entre los dos cuerpos. Cuanto mayor es la masa sobre la cual se aplica la fuerza de reacción, menor es la energía que se necesita impartir. En el caso del caminante, sólo una despreciable parte de la energía muscular es absorbida por el movimiento de la tierra. En el caso del cohete, una fracción considerable de la energía debe ser usada en transmitir energía cinética al chorro emitido. Teniendo en cuenta que una vez en el espacio la masa que se puede usar para la eyección está limitada, es obvio que la mejor utilización de la misma resulta de poder expulsarla a una velocidad lo más alta posible (Ernst Stuhlinger, *"Ion propulsion for space flight"*).

### **3.1 Propulsión química**

La manera en la que es almacenada dicha energía cinética puede ser muy variada, siendo tradicionalmente la propulsión química el método más usado con amplia diferencia. La propulsión química, consiste en utilizar compuestos cuyos enlaces moleculares sean fuertes ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{N}_2$ , etc.) y convertirlos mediante la aportación de calor, en otros elementos más sencillos y con menos contenido energético ( $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ , etc.). La energía liberada en la rotura de los enlaces sirve para recombinar los nuevos, de forma que la energía sobrante se traduce en energía cinética contenida en los productos resultantes, que origina que sean expulsados con cierta velocidad.

La velocidad de eyección, es por lo tanto una magnitud finita, limitada por la diferencia de energías obtenida entre el combustible y los productos resultados de la combustión. Las reacciones energéticas más favorables marcan un límite superior de unos 5 Km./s, pudiendo levemente superar en teoría dicho límite, si fuera posible descomponer las moléculas hasta sus radicales libres ( $\text{H}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{O}$ , etc.). Desgraciadamente, no es tecnológicamente posible en la actualidad almacenar de forma estable los radicales libres.

La siguiente tabla, muestra los tipos propelentes más usados y sus velocidades típicas de eyección. Las velocidades para los bipropulsantes exóticos que figuran son puramente teóricas, y han sido estimadas numéricamente.

<b>Tipo de propulsante</b>	<b>Velocidad de eyección (m/s)</b>
Monopropulsantes líquidos (ejemplo: hidracina ( $N_2H_4$ ))	1700 – 2900
Propulsantes sólidos	2100 – 3200
Bipropulsantes:	
• oxígeno líquido + keroseno	2900 – 4500
• hidrógeno líquido + $N_2O_4$ /UDMH (dimetil hidracina asimétrica)	
Bipropulsantes “exóticos” y Tripropulsantes:	
• beryllium + oxígeno	4000 – 6000
• hidrógeno + ozono	

**Tabla 3.1.1.** Velocidades típicas de eyección en vacío para cohetes químicos.

### 3.2 Propulsión termonuclear

Para salvar las limitaciones evidentes de la propulsión química, se pensó en la fisión nuclear como alternativa. La propulsión termonuclear, consiste conceptualmente en calentar el propelente (idealmente hidrógeno, medianamente económico y fácil de usar) haciéndolo pasar a través de un reactor de fisión.

Las limitaciones en velocidad de eyección y empuje, vienen impuestas en este caso por la temperatura máxima que puedan soportar los materiales del motor.

Existe además un inconveniente adicional, que consiste en el peso del reactor nuclear, que debe ser añadido a la aeronave.

Ciertos inconvenientes relativos a la seguridad también son notorios, como son el hecho de la radiación del núcleo, y que los gases procedentes del proceso de fisión contienen productos contaminantes.

### **3.3 Propulsión eléctrica**

Robert H. Goddard, aunque de manera informal, fue el primero en expresar muchas de las ideas básicas en propulsión eléctrica ya en 1906, y que posteriormente fueron recogidas en su biografía editada en 1959. Herman Oberth, en 1929, incluyó un capítulo sobre propulsión eléctrica en su clásico libro sobre cohetes y viajes espaciales (1929 y 1957). Probablemente el primer libro que trata la materia en exclusividad, y que constituye además un gran referente, lo escribió Ernest Stuhlinger (1964), quien se inició en la propulsión eléctrica motivado por Wernher von Braun.

Para la mayoría de las misiones espaciales, especialmente aquellas interplanetarias y de larga duración, se estima necesario velocidades de eyección del propelente muy superiores a las anteriormente comentadas. Valores superiores a 10000 m/s, siempre dependiendo del tipo de misión, serían necesarios para abordar con éxito dichas misiones.

Es evidente que el salto cualitativo que supone pasar a un orden de magnitud mayor (en el mejor de los casos), debe ser abordado mediante el empleo de una tecnología diferente. El simple calentamiento para provocar una reacción química es claramente insuficiente. Mecanismos adicionales de extra calentamiento, así como fuerzas adicionales directamente aplicadas sobre los gases expulsados, deben ser empleados para alcanzar los límites mencionados. Es por lo tanto razonable recurrir a técnicas eléctricas tanto para confinar los

gases con temperaturas superiores a las que aguantan los materiales de la estructura, como para provocar fuerzas de aceleración adicionales.

Esta justificación de recurrir a consideraciones eléctricas, obtenida del libro *Physics of Electric Propulsion* (Jahn 1968) nos permite definir la propulsión eléctrica, como “la aceleración de gases para la propulsión por medio de calentamiento eléctrico y/o aplicación de fuerzas electromagnéticas”.

Atendiendo a la forma en la que los gases son acelerados, la propulsión eléctrica puede clasificarse en tres categorías: Electrotérmica, Electrostática y Electromagnética.

### 3.3.1 Propulsión Electrotérmica

El gas es calentado usando medios eléctricos expandiéndose en la tobera. La energía eléctrica se usa enteramente para calentar el propulsante. Los tipos de motores desarrollados con esta tecnología son los siguientes:

**Resistojet:** Consiste en emplear una resistencia en la cámara de combustión para sobrecalentar los productos de la combustión antes de ser expulsados en una tobera convergente-divergente, consiguiendo así un aumento de presión y temperatura. El sistema es básicamente el mismo que el de propulsión química tradicional, añadiendo una resistencia de calentamiento antes de la tobera. La hidracina es uno de los combustibles más empleados, obteniendo impulsos específicos máximos de 310 s (230 s sin la resistencia), potencias moderadas y elevados rendimientos. También se pueden emplear gases de menor peso molecular, como el  $H_2$ , con el que se pueden llegar a obtener impulsos específicos de hasta 700 s.

**Motor de arco eléctrico (*Arcjet*):** La resistencia de sobrecalentamiento es sustituida por un sistema ánodo-cátodo (normalmente con forma anular) para crear una diferencia de potencial. Un arco eléctrico se crea entre ambos

electrodos al elevar el potencial, lo que permite calentar considerablemente el gas. Este sistema proporciona impulsos específicos mayores que el resistojet, pero la eficiencia energética del proceso es considerablemente menor. Se pueden llegar a obtener impulsos específicos de 600 s, llegando hasta los 1000 s si el combustible es hidrógeno (Lozano 2003), aunque éste es de difícil uso. El rendimiento global del proceso es muy bajo, en torno al 35%.

### 3.3.2 Propulsión Electrostática

La propulsión electrostática, consiste conceptualmente en ionizar el propulsante para acelerarlo mediante la aplicación de fuerzas eléctricas. Los motores de propulsión eléctrica suponen un importante ahorro de combustible respecto de las tecnologías anteriormente mencionadas y representan un salto cualitativo en propulsión aeroespacial al abandonar el concepto de propulsión química. Junto con la propulsión electromagnética que se describe en el punto siguiente, representan probablemente el futuro de la propulsión espacial, aunque muchos de sus motores están todavía en fase conceptual.

El motor de propulsión electrostática típico es conocido como el **acelerador de iones**. Funciona a partir de un propulsante gaseoso, cuyos átomos se cargan positivamente, al conseguir que liberen un electrón mediante cierto aporte de energía (energía de ionización). Las partículas cargadas eléctricamente, son entonces aceleradas al ser sometidas a un campo eléctrico del mismo signo (positivo). Un adecuado diseño del campo y de la geometría, produce el escape del gas en dirección a la tobera a grandes velocidades. Los propulsores más interesantes son a priori aquellos de baja energía de ionización, como el Cesio, Mercurio, Argón y Xenón, aunque también se emplean gran variedad de metales.

El proceso anteriormente descrito, origina la progresiva carga eléctrica del motor como consecuencia de la acumulación de electrones liberados por las partículas ionizadas, y supondría en cierto momento la inutilidad del motor como sistema

propulsivo. Para evitar esta situación, existen dos soluciones. La primera consiste en la inclusión de un dispositivo conocido como neutralizador, que funciona emitiendo una corriente de electrones en el chorro eyectado, de forma que el conjunto compensa su carga y se aprecia globalmente como neutro. La segunda posibilidad consiste en un emisor de electrones, que emite al espacio los electrones que se obtienen del proceso de ionización. Tecnológicamente, estos sistemas representan uno de los cuellos de botella en propulsión electrostática, ya que el tiempo de vida útil es inferior al resto de los subsistemas del motor.

Los tipos de propulsores electrostáticos desarrollados hasta la fecha son los siguientes:

**FEEP (*Field-Effect Electrostatic Propulsion*):** A diferencia del resto de los motores descritos, los FEEP utilizan un propulsante en estado líquido, del cual se extraen partículas ionizadas por aplicación de un campo eléctrico. Utilizan un metal líquido, el cual es normalmente calentado para mantenerlo en dicho estado, y cuya superficie se estira en la dirección del campo eléctrico emitiendo iones como consecuencia de la fuerza eléctrica generada por el campo.

La diferencia de potencial empleada para formar el campo eléctrico que extrae los iones suele ser considerable, debido a la elevada tensión superficial de los metales (menos el Cesio), por lo que se necesitan fuentes de potencia superiores a los 5 KV aproximadamente.

Los iones emitidos son expulsados a gran velocidad provocando un empuje no demasiado elevado (el caudal no es muy grande) pero con gran impulso específico (más de 10000 s), lo que convierte a este tipo de motores en buenos candidatos para misiones que requieren gran control en el empuje o correcciones de orbitas tipo “NSSK-EWSK” (del inglés *North-South Station y East-West Station Keeping*).

**Aceleradores Coloidales (*Colloid Thrusters*):** Brevemente, consisten en la extracción de partículas cargadas (gotas y/o iones) a partir de la superficie de un líquido conductor como consecuencia de la aplicación de un campo eléctrico. La forma de producir a la atomización de gotas cargadas eléctricamente puede ser diversa, si bien la más característica es aquella conceptualmente similar a los FEEP, pero utilizando propelentes líquidos en lugar de metales en estado semilíquido como consecuencia del calentamiento sometido. Los aceleradores coloidales más prometedores se basan por tanto en el fenómeno de atomización electrostática descrito en el punto 2 y conocido comúnmente como electrospray, el cual está basado en la formación de conos de Taylor.

Tradicionalmente, estos sistemas de propulsión se han basado en la emisión de gotas o coloides para producir el empuje deseado (de ahí el nombre de *colloid thrusters*), sin embargo es objeto fundamental de esta tesis el estudio de estos sistemas en nuevos regímenes de emisión puramente iónicos, es decir, donde no emiten gotas sino exclusivamente iones. Este descubrimiento supone un cierto avance en propulsión eléctrica, y es descrito con detalle a partir del punto 4 del presente trabajo

### **3.3.3 Propulsión Electromagnética.**

Conocidos como aceleradores de plasma, los motores de propulsión electromagnética, trabajan acelerando el gas por interacción de campos magnéticos internos y externos con corrientes eléctricas conducidas a través del gas expulsado. En comparación con el resto de las tecnologías, son fenomenológicamente más complejas, analíticamente menos tratables, y más difíciles de implementar. En contrapartida, son capaces de dar grandes velocidades de eyección a grandes cantidades de flujo másico de gases, por lo que resultan de gran interés en propulsión espacial.

El gas propulsante se lleva a un estado de plasma, donde la temperatura es tan elevada que las fuerzas de cohesión de los átomos no son suficientes para



mantenerlos unidos, formándose un mar de protones, electrones y neutrones. Aunque globalmente neutro, el mecanismo de funcionamiento consiste en crear una corriente interna, de forma que al interactuar con un campo magnético creado exteriormente de forma perpendicular, y siguiendo las ecuaciones de Maxwell, la corriente eléctrica reacciona en una dirección determinada, arrastrando el plasma consigo. Los tipos de motores más usados de propulsión electromagnética son los siguientes:

**Acelerador de efecto Hall (*Hall Thrusters*):** El gas propelente es un conjunto de iones positivos y electrones (globalmente neutro) que son acelerados gracias a la interacción de un campo eléctrico axial con un campo magnético radial, generado por imanes permanentes o por solenoides. El campo magnético confina el flujo eléctrico anular entre el ánodo y el cátodo, contra el que impacta el gas emergente, formando el mencionado chorro iónico.

Las velocidades de eyección alcanzadas son considerables, llegando a obtener impulsos específicos característicos entre 1500 y 1800 segundos, con rendimientos moderadamente altos. Los combustibles habituales para este tipo de motores son los gases nobles (Xe y Ar principalmente, aunque también Kr).

Este tipo de motores propulsores fueron desarrollados originalmente en la antigua Rusia, el ejemplo más cercano de aplicación lo podemos encontrar en la misión europea SMART-1. Los aceleradores de efecto Hall toman su nombre a partir de la fuerza de Lorentz responsable del mecanismo de propulsión producido, y resultante del producto vectorial de la corriente Hall de electrones por el campo magnético aplicado.

**Acelerador Magnetoplasma dinámico de Arco eléctrico (MPD *Arcjet*):** Brevemente, el campo magnético que produce la fuerza de Lorentz, es creado y mantenido por un arco eléctrico o corriente de descarga en el plasma, siendo esta misma descarga la que ioniza el gas.

Es una tecnología en fase relativamente primaria de desarrollo, a la cual se proponen normalmente los gases nobles, el hidrógeno y el litio, como posibles combustibles a utilizar, alcanzando impulsos específicos característicos comprendidos entre 2000 y 6000 segundos.

El principal inconveniente radica en que las potencias eléctricas nominales de funcionamiento de dichos motores están en el entorno de los varios megavatios, mientras que la mayoría de satélites y aeronaves, utilizan como fuente de energía los paneles solares fotovoltaicos, cuya potencia está limitada a pocas decenas de kilovatios para las fuentes más grandes. Está por lo tanto tecnológicamente limitado a la utilización de energía nuclear como fuente primaria de energía, la cual es siempre objeto de debate en misiones espaciales. Sin la utilización de fuentes nucleares, está en inferioridad de condiciones respecto de los aceleradores de iones (ver sección 2.3.2) y los aceleradores de efecto Hall.

**Acelerador Electromagnético Pulsante (PPT):** Conceptualmente consiste en la vaporización e ionización de un propulsante en estado sólido (típicamente Teflón) por acción de una descarga eléctrica. La propia corriente eléctrica induce un campo magnético que junto con el gas ionizado, origina la fuerza de Lorentz que propulsa el gas. Su naturaleza intermitente los limita a misiones espaciales de control de vuelo, ajustes de órbita, o micropropulsión, donde se necesitan empujes pequeños pero de gran precisión. Se caracterizan por sus bajos empujes, escaso rendimiento e impulsos característicos específicos comprendidos entre 1000 y 1200 segundos (Lozano 2003).

## **4. El electrospray como sistema de propulsión**

La emisión de nanopartículas que un electrospray estabilizado genera de forma continua, permite bajo el principio de acción-reacción, su implementación de modo eficiente en el ámbito de la propulsión. Cada cono de Taylor es capaz de producir empujes en el rango del microNewton, lo cual a priori no representa un empuje demasiado significativo. Sin embargo, el tamaño característico de cada uno de ellos puede ser bastante menor que una micra, lo que permite la posibilidad de agrupar millones de ellos en muy poco espacio, logrando así empujes relevantes. El gran interés que en los últimos tiempos está surgiendo por la microfabricación y la nanotecnología, permitiría implementar diseños en los que se agruparían potencialmente hasta cientos, miles e incluso millones de electrosprays, ampliando así el rango de empujes propulsivos obtenidos.

Mirando al presente, la realidad es que hoy en día se están empezando a utilizar para sistemas donde la precisión en el empuje desarrollado es en sí lo más importante, y los empujes necesarios no son demasiado elevados. Tal es el caso de los llamados microsátélites, nanosatélites y picosatélites (satélites de entre 100 Kg y 0.5 Kg), donde pequeños empujes son suficientes para mover dichos

aparatos y las misiones en las que participan hacen que los requisitos en la precisión del movimiento generado sean muy elevados (correcciones orbitales, por ejemplo). Algunos ejemplos de tales misiones espaciales son el *Laser Interferometer Space Antenna* (LISA) de la NASA, el *Earth Science Experimental Misión 5* (EX - 5) y el *Laser Interplanetary Ranking Experiment* (LIRE), en las cuales está demostrado que solamente la propulsión eléctrica basada en sistemas FEEP o en electrosprays (*colloid thrusters*) satisfacen los requerimientos técnicos, especialmente aquellos de precisión en el empuje e impulso específico.

El concepto de usar gotas cargadas eléctricamente producidas a partir de conos de Taylor en un motor de propulsión eléctrica, fue probablemente concebido por primera vez por Krohn. El cual, a principios de los años sesenta, estudió emplear metales líquidos para propulsión eléctrica (sistemas FEEP) y posteriormente la atomización de algunos líquidos orgánicos como el glicerol (dopados con compuestos conductores) para la producción de coloides por aplicación de un fuerte campo eléctrico. La alta viscosidad de la glicerina, unida a su pobre conductividad, hacían necesarios voltajes muy elevados, con valores superiores a los 10KV, convirtiendo en poca atractiva su implementación.

El verdadero renacer del electrospray como aplicación a la propulsión se produce al final de los años 90, como consecuencia del desarrollo tecnológico asociado a pequeños satélites, donde el empuje necesario deja de ser elevado y la precisión en el movimiento toma un carácter más relevante. Este hecho, unido a la aparición y desarrollo de nuevos líquidos con voltajes necesarios del orden de 1 ó 2 KV, han originado un nuevo interés en desarrollar electrosprays para la propulsión eléctrica.

En esta línea se ha trabajado durante los últimos años, buscando propelentes con conductividades eléctricas mucho más elevadas y viscosidades menores. Las soluciones de formamida por ejemplo, conductivizadas con una sal, han abarcado gran parte de los esfuerzos en el pasado reciente, ofreciendo muchas características interesantes. Como contra partida presentan como principales

inconvenientes la volatilidad, limitando su uso a capilares de pocas micras de diámetro, además de condicionar su conductividad máxima a la concentración de sal que satura la disolución.

Tradicionalmente, el estudio del electrospray como sistema de propulsión eléctrica ha centrado sus esfuerzos en regímenes de emisión coloidal, buscando las condiciones más benignas sobre todo en lo referido a empujes e impulsos específicos. Solamente algunos autores han considerado la posibilidad de estudiar regímenes mixtos (gotas e iones), y solamente uno (Perel), ha intentado llegar a obtener regímenes de emisión principalmente iónica. Bien sea porque los estudios pioneros no reflejaban iones o bien por que algunos autores consideren suficiente los regímenes coloidales o mixtos, lo cierto es que no había evidencia alguna de haber llegado a un régimen puramente iónico hasta nuestros días. Las secciones siguientes explican las implicaciones y mejoras que origina dicho régimen en la propulsión eléctrica y otros campos de aplicación.

#### **4.1 El propulsante de masa óptima**

Los elevados impulsos específicos requeridos para misiones interplanetarias o de larga duración son, como hemos visto, conceptualmente imposibles de producir con otros sistemas de propulsión que no sean motores de propulsión eléctrica.

En el caso de la propulsión química, el sistema se optimiza aumentando la velocidad de eyección del combustible, alcanzando éste un mayor impulso específico cuanto mayor es dicha velocidad de eyección, y cuya única limitación consiste en la debida a la energía que puede acumular el combustible y los límites tecnológicos de diseño, siendo imposible como hemos visto superar velocidades del orden de pocos km/s.

La propulsión eléctrica, sin embargo a pesar de poder alcanzar sin limitación alguna velocidades de eyección desproporcionadas en comparación con la propulsión química, presenta un óptimo de diseño que tiene que ver con la manera de transmitir la energía al propelente.

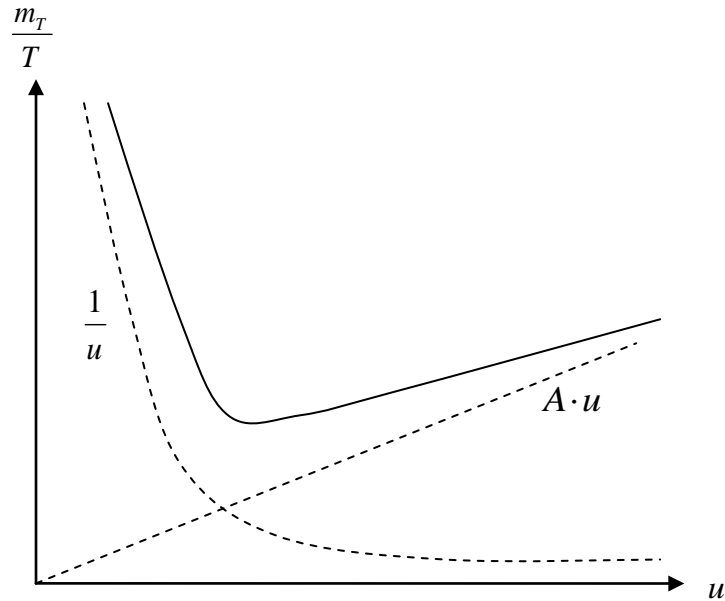
Podemos definir como el parámetro crítico de diseño, la masa del sistema propulsivo ( $m_T$ ) en relación con empuje ( $T$ ) que es capaz de proporcionar dicho sistema. En el caso de la propulsión química consiste en calcular la masa del combustible ( $m_c$ ) ponderado con el empuje que genera, mientras que en caso de la propulsión eléctrica hay que tener en cuenta también la masa de la fuente eléctrica de alimentación ( $m_f$ ).

$$\frac{m_T}{T} = \frac{m_c}{T} + \frac{m_f}{T} \quad (4.1.1)$$

El cálculo del empuje resulta de multiplicar la masa del combustible eyectado por la velocidad a la que se expulsa. Para el caso de la fuente, teniendo en cuenta que el uso de células solares fotovoltaicas es la tecnología predominante, podemos decir que su masa es proporcional a la potencia que desarrollan, por lo que la ecuación anterior queda reducida a:

$$\frac{m_T}{T} = \frac{1}{u} + A \cdot u \quad (4.1.2)$$

Siendo  $u$  la velocidad de eyección del combustible y  $A$  una constante de proporcionalidad entre la masa y la potencia de las células fotovoltaicas. Podemos ahora representar cualitativamente dicha ecuación, obteniendo:



**Figura 4.1.1**  $m_t/T$  en función de la velocidad de eyección del combustible.

Gráfica en la que observamos la contribución de ambos efectos opuestos, y siendo la existencia de un mínimo una de las características más importantes. Este resultado implica la existencia de un valor óptimo de diseño, por lo que no nos interesa ir a velocidades de eyección cada vez mayores, siendo esta una diferencia fundamental respecto de la propulsión química.

Este óptimo de diseño, varía en general con las características específicas de la misión espacial, por lo que no se debe considerar como un punto fijo.

La ecuación 4.1.1 se puede reescribir en función de la masa unitaria de las partículas expulsadas, lo que resulta de gran interés para poder conocer la masa de las moléculas del propelente que maximiza la bondad del diseño. Teniendo en cuenta que en propulsión eléctrica, la energía cinética que se transmite al combustible viene de la energía eléctrica proporcionada, planteando la ecuación de la conservación de la energía tenemos:

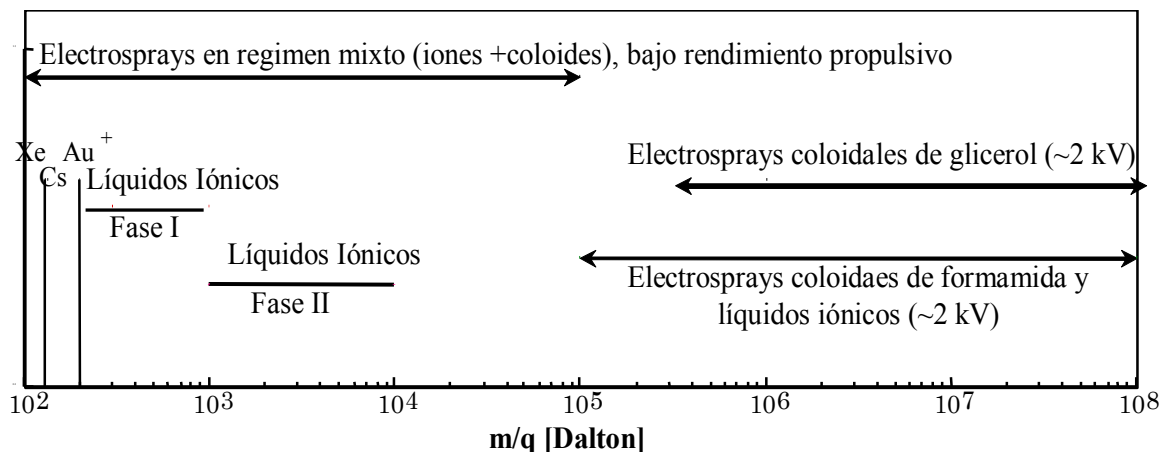
$$q \cdot V = \frac{1}{2} m \cdot u^2 \quad (4.1.3)$$

Expresión que utilizamos para reescribir la ecuación 4.1.1:

$$\frac{m_T}{T} = \frac{B}{\sqrt{m}} + C \cdot m \quad (4.1.4)$$

Siendo  $B$  y  $C$  dos constantes de proporcionalidad. Esta ecuación tiene una forma muy parecida a la descrita por la figura 4.1.1, observándose también un mínimo que representa el punto de diseño óptimo.

Podemos decir por lo tanto, que existe una masa de partícula que optimiza el motor de propulsión eléctrica, siendo éste un resultado importante, que diferencia ambos tipos de propulsiones (química y eléctrica). De nuevo, es más apropiado considerar el resultado como una aproximación cualitativa, y decir que ese mínimo en realidad puede variar con las condiciones específicas de la misión espacial. En general, el rango de masas óptimas que optimizan el diseño, queda muy lejos de las masas de los propelentes que son tradicionalmente usados en propulsión eléctrica. La figura 4.1.2, muestra los propelentes usados, en función de su relación masa / carga.



**Figura 4.1.2** Propulsantes tradicionales y propuestos en relación a su masa / carga.



La tecnología en propulsión eléctrica, ha conseguido cubrir relaciones  $m/q$  superiores a  $10^5$  Dalton con emisiones vía electrospray en forma de gotas (propulsión coloidal). Las fuentes iónicas de plasma ( $\text{Xe}^+$ ) y de metales líquidos en caliente ( $\text{Cs}^+$  y  $\text{Au}^+$ ), no permiten superar los 197 Dalton, de modo que el rango comprendido entre ambas magnitudes estaba tradicionalmente sin cubrir.

El óptimo de diseño observado en las ecuaciones anteriores se encuentra principalmente entre ambas magnitudes, por lo que existe un amplio campo de desarrollo en propulsión eléctrica que permita usar propelentes de masas intermedias, optimizando así los diseños. Esta tesis tiene como objetivo fundamental estudiar las condiciones en las que se pueden producir emisiones iónicas puras con relaciones masa / carga superior a los metales líquidos, y desarrollar así un método de propulsión iónica nuevo y eficiente. En la parte experimental de este trabajo se muestra cómo conseguir dichas emisiones con iones moleculares de líquidos iónicos, logrando cubrir un rango de entre  $10^2$  Dalton  $10^3$  Dalton (fase I), consiguiendo así la fuente pura de iones más pesados que existe hoy en día, además se especula sobre la posibilidad de llegar hasta los  $10^4$  Dalton (fase II).

## 4.2 Rendimiento

El rendimiento del sistema propulsivo es otro parámetro importante a tener en cuenta, y que está íntimamente relacionado con el tipo y tamaño de las partículas emitidas. Para la propulsión iónica o coloidal vía electrospray, la eficiencia o rendimiento es considerada en términos de conversión de energía. La fuente de energía primaria usada es eléctrica, y como ya hemos comentado viene de los paneles solares fotovoltaicos, cuyo rendimiento es bastante limitado por lo que el inapropiado uso de la energía resultante es muy importante.

El electrospray en sí, emite normalmente una distribución de partículas cuyo rango en tamaños puede ser más o menos amplio. La mayoría de las veces emite una distribución de partículas muy variada (régimen mixto de emisión), por

lo que la energía disponible tiene que emplearse en acelerar muchos tipos de partículas con muy diferentes inercias, lo que se traduce como veremos más adelante, en una drástica disminución de la eficiencia.

Podemos definir el parámetro que mide el empleo de la energía como la relación entre la potencia mínima que es consumida para producir un empuje y un flujo de masa, y la potencia eléctrica suministrada por el subsistema eléctrico ( $V_{ap}$ ):

$$\eta_p = \frac{T^2 / 2\dot{m}}{V_{ap} \cdot I} \quad (4.2.1)$$

siendo  $I = \sum_k I_k$  la corriente total emitida,  $\dot{m} = \sum_k \dot{m}_k$  el flujo másico total emitido,

$T = \sum_k T_k$  el empuje total desarrollado,  $T_k = \dot{m}_k u_k$  el empuje proporcionado por cada tipo de partícula emitida y  $u_k$  la velocidad de la k-ésima partícula, calculada por aplicación de la conservación de la energía (nótese que el potencial de aceleración no tiene porqué ser el mismo que el potencial aplicado, debido a posibles pérdidas en el sistema):

$$q_k \cdot V_{ac} = \frac{1}{2} m_k \cdot u_k^2 \Rightarrow u_k = \sqrt{2(q/m)_k V_{ac}} \quad (4.2.2)$$

Para simplificar el problema y estudiar la influencia de la polidispersidad, nos centramos en el caso extremo de un sistema con sólo dos tipos de partículas (iones y gotas). Definiendo la fracción de corriente eléctrica iónica y la fracción de masa iónica:

$$f_i = \frac{I_i}{I_i + I_g} \quad f_i^m = \frac{f_i}{1 + (\zeta^{-1} - 1)(1 - f_i)} \quad (4.2.3)$$

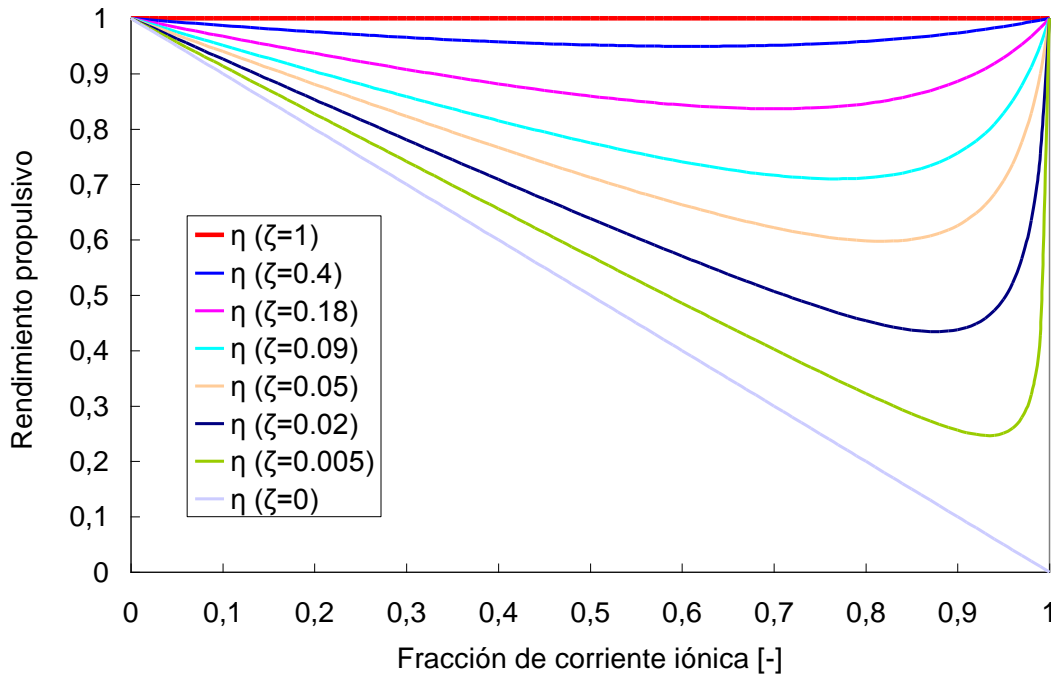
y el ratio de carga específica coloidal (gotas) respecto de la carga específica iónica como:

$$\zeta = \frac{(q/m)_g}{(q/m)_i} \quad (4.2.3)$$

podemos calcular el rendimiento  $\eta_p$  mediante la siguiente expresión:

$$\eta_p = \frac{[1 - (1 - \sqrt{\zeta})f_i]^2}{1 - (1 - \zeta)f_i} \quad (4.2.4)$$

que podemos representar para todo el rango de valores de  $\zeta$ :

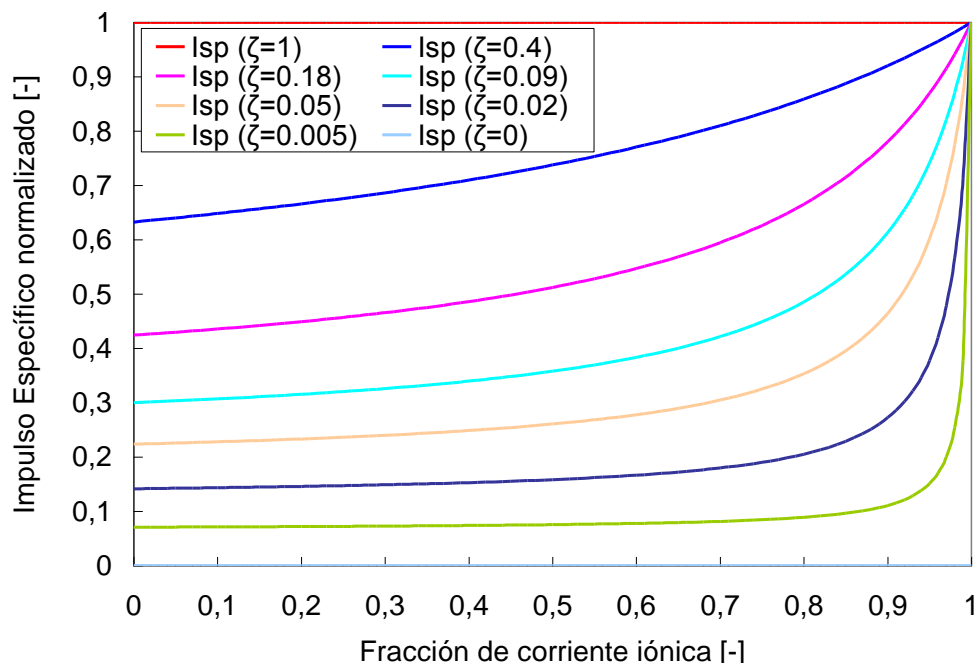


**Figura 4.2.1** Rendimiento en función de la fracción de corriente iónica.

El impulso específico puede ser escrito también para este sistema simplificado de dos tipos de partículas en función de la fracción de corriente iónica. Normalizándolo con el impulso específico de los iones, obtenemos:

$$\hat{I}_{sp} = \frac{[\sqrt{\zeta} - (\sqrt{\zeta} - \zeta)f_i]^2}{1 - (1 - \zeta)f_i} \quad (4.2.5)$$

que a su vez puede ser igualmente representado para el rango de valores de  $\zeta$  (ratio de carga específica de las gotas respecto del de los iones):



**Figura 4.2.2** Impulso específico normalizado vs. fracción de corriente iónica.

Valores característicos de  $\zeta$  para regímenes típicos con mezclas de iones y gotas están en torno a 0.09 (azul claro en las gráficas). Se observa una llamativa disminución de las variables de importancia (eficiencia e impulso específico) a medida que la emisión se hace polidispersa, alcanzando las condiciones ideales cuando solo se emite una especie, bien sean solo gotas o solo iones. Teniendo en cuenta que las emisiones de gotas están muy lejos de la masa óptima calculada en el apartado anterior, se justifica al máximo la importancia de buscar regímenes puramente iónicos, o muy cercanos a dichos valores.

La importancia de los regímenes mixtos es también destacada, sobre todo en términos de regulación, si bien dentro de éstos son aquellos cercanos a la emisión monodispersa los más relevantes para lograr valores deseables en el rendimiento e impulso específico.

El siguiente capítulo describe las instalaciones construidas y los procedimientos seguidos para la búsqueda de dichos regímenes puramente iónicos, así como aquellos cercanos a estas condiciones.



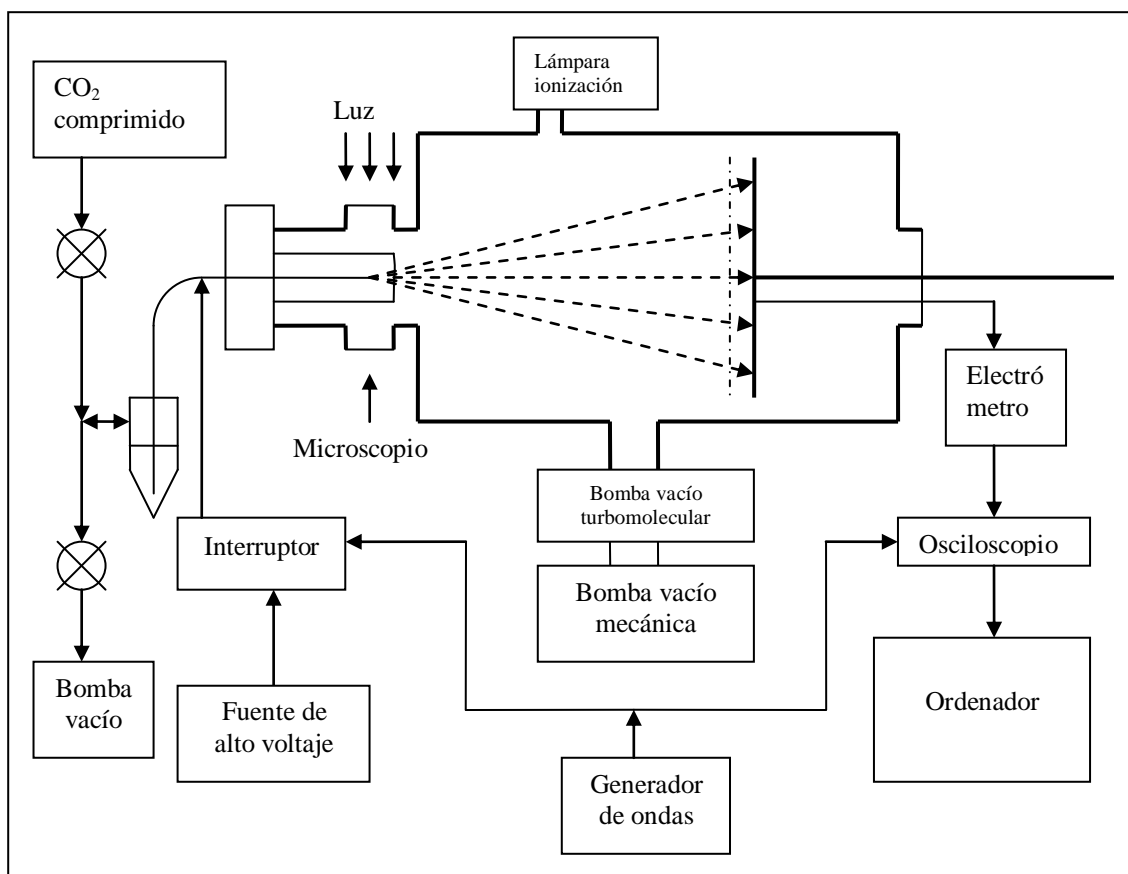
## 5. Instalaciones y técnicas experimentales

Las instalaciones construidas y utilizadas durante esta tesis para el estudio del electrospray como sistema de propulsión han sido dos. Ambas consisten en la medición del tiempo de vuelo de las partículas emitidas por el electrospray, técnica que es comúnmente conocida por su nombre inglés *Time Of Flight (TOF)*, o medición del tiempo de vuelo. La técnica es documentada por Cohen *et ál.* 1965 y Kidd *et ál.* 1963.

La figura 5.1 muestra un esquema de funcionamiento genérico para ambas instalaciones, donde se pueden observar los diferentes elementos. En la figura 5.2 se muestra una fotografía de la primera de las dos instalaciones, la más pequeña. La segunda instalación construida es conceptualmente igual a la primera, la única diferencia es el mayor tamaño de la cámara de vacío, lo que permite una longitud total de vuelo mayor y por consiguiente una mayor resolución en las medidas. Es de destacar en la construcción la ayuda de R. Bocanegra, que previamente había realizado medidas *TOF* en régimen coloidal y empieza con el diseño y primeras medidas en la segunda cámara de vacío a baja longitud. La resolución y prestación de la cámara se mejora posteriormente en transcurso de este trabajo para poder estudiar regímenes iónicos.

Los experimentos realizados y los valores obtenidos que se presentan en sucesivas secciones han sido obtenidos con ambas instalaciones, si bien es la

instalación de mayor tamaño la más usada debido a su mayor longitud de tiempo de vuelo.



**Figura 5.0.1** Esquema de funcionamiento instalación TOF.

En la técnica de medición del tiempo de vuelo, se estabiliza un electro spray en una cámara de alto vacío. El voltaje que forma el electro spray se interrumpe súbitamente cortando el espray a un tiempo determinado  $t = 0$ , y las partículas generadas vuelan por la cámara en vacío hasta el extremo opuesto, donde chocan contra una placa metálica o colector. La carga eléctrica que portan las partículas se transfiere en el choque contra dicho metal, y se recoge en forma de intensidad a través de un dispositivo electrónico.

Dicho dispositivo denominado electrómetro, recoge y amplifica la intensidad recibida para poder ser tratada posteriormente. La señal se visualiza



simultáneamente en un osciloscopio como una diferencia de voltaje, y a partir de aquí su manipulación en forma de datos es sencilla y evidente, el osciloscopio se conecta a un ordenador con un software apropiado, y se almacena la información para tratarla posteriormente.

La señal registrada al final es una distribución de voltaje en función del tiempo, que está asociada a la distribución de intensidad emitida por el electrospray, y cuyo origen de tiempos es el instante de interrupción del voltaje.

$$I = I(t) \quad (5.1)$$

Podemos suponer que la distribución de energías de las nanopartículas cargadas e iones emitidos es relativamente limitada, centrada a un potencial  $V_{ac}$  y con una amplitud  $\Delta V$ . Siendo diferencia de voltaje entre la punta del capilar y el colector es  $V_{ap}$ , es necesario considerar la pérdida de potencial entre el capilar y la punta del cono (donde se emiten la mayoría de las partículas), que llamaremos  $V_p$ , tenemos por tanto:

$$V_{ap} - V_p = V_{ac} \pm \Delta V \quad (5.2)$$

La energía eléctrica que adquieren las partículas es por tanto menor que la originada por el potencial aplicado, si bien éste es considerablemente menor que el potencial usado en acelerar las partículas (en la práctica entre un 80% y 90% del potencial aplicado).

El Anexo D se explica la técnica utilizada para la determinación del potencial real de las partículas emitidas (potencial de aceleración). Si bien provisionalmente consideraremos en el análisis teórico que tanto este como  $\Delta V$  son pequeños y por lo tanto  $V_{ap} \sim V_{ac}$  con el único objetivo de simplificar las expresiones, usando simplemente  $V$ .

La ecuación de la conservación de la energía permite observar que la energía eléctrica aplicada ( $q V$ ) se transforma en energía cinética ( $1/2 m u^2$ ), lo cual hace que las nanopartículas viajen de un extremo a otro de la cámara.

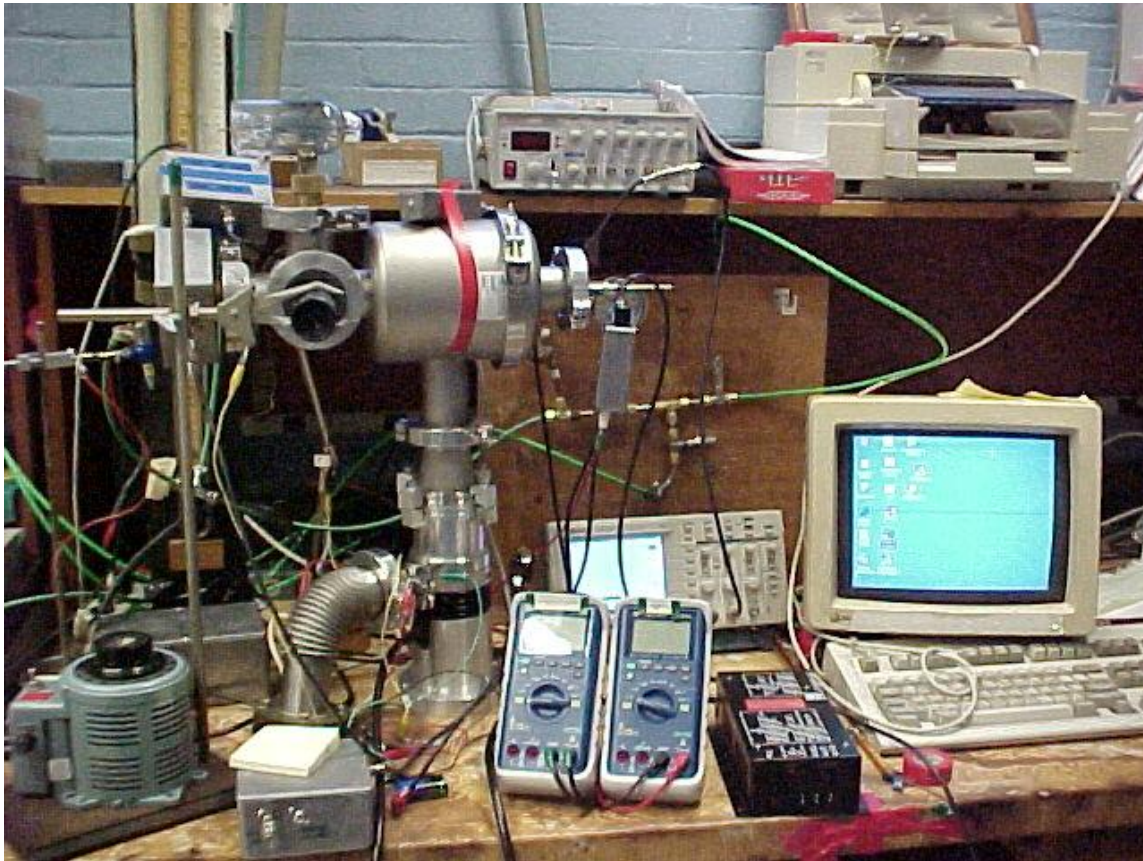
$$qV = \frac{1}{2} m u^2 \quad (5.3)$$

Siendo  $u$  la velocidad de vuelo,  $m$  la masa y  $q$  la carga. Teniendo en cuenta que la magnitud registrada es el tiempo y no la velocidad, y que el parámetro que más nos interesa es la relación masa / carga, conviene reescribir la ecuación anterior como sigue:

$$\frac{m}{q} = 2V \left( \frac{t}{L} \right)^2 \quad (5.4)$$

Obteniendo así la distribución  $m/q$  de las partículas emitidas por el electrospray a partir de dos magnitudes impuestas (voltaje aplicado, y longitud de vuelo) y una magnitud medida (tiempo de vuelo). Garantizando que se toman mínimas precauciones, tales como que la totalidad de la nube de nanopartículas emitidas salga del extractor sin chocar contra él, de forma que no se produzca un efecto de colimación del spray, la instalación funciona conceptualmente como un espectrómetro de masas.

A partir de la distribución de masas obtenida en la ecuación 5.4, se pueden calcular el resto de variables propulsivas de interés, tales como el empuje, el impulso específico y el rendimiento. Dichas variables serán desarrolladas en la sección 6.2.



**Figura 5.0.2.** Fotografía de la primera instalación TOF (la más pequeña).

A continuación pasamos a describir los componentes principales de las instalaciones construidas:

### **5.1 Sistema de alimentación**

El líquido entra en la cámara de vacío a través de un tubo capilar, en cuyo vértice se forma el cono. El capilar se mantiene horizontal y centrado respecto del resto de la cámara gracias a otro tubo metálico, de dimensiones levemente superiores y que hace de soporte.

Los capilares o agujas empleados en los ensayos han sido de sílice y de acero inoxidable. En adelante nos referiremos a cada capilar según las siguientes tablas, que muestran los diámetros interiores y exteriores:

<b>Tipo de Capilar</b>	<b>Diámetro interior (micras)</b>	<b>Diámetro exterior (micras)</b>
S1	20	360
S2	40	360

**Tabla 5.1.1** Capilares de sílice empleados.

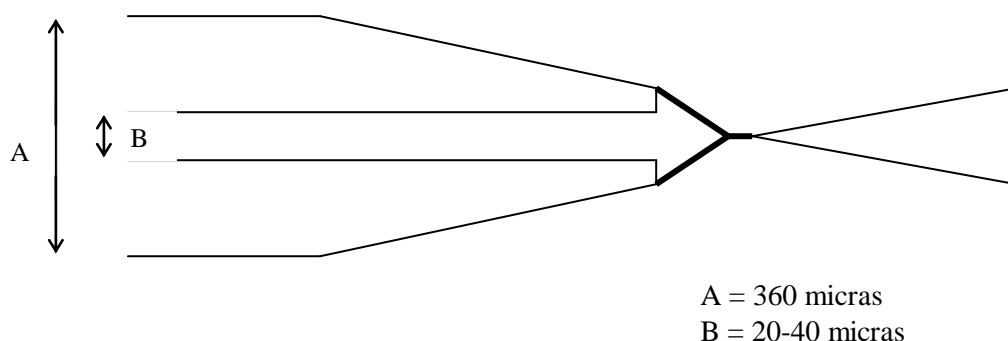
<b>Tipo de Capilar</b>	<b>Diámetro interior (micras)</b>	<b>Diámetro exterior (micras)</b>
A1	57 ± 20	159 ± 6.5
A2	133 ± 20	26.5 ± 6.5
A3	158 ± 20	310.5 ± 6.5
A4	184 ± 20	362 ± 6.5
A5	209 ± 20	412.5 ± 6.5

**Tabla 5.1.2** Capilares de acero empleados.

Los primeros ensayos fueron hechos sobre todo con los capilares de sílice (S1 principalmente), sin embargo y debido a razones que se comentaran más adelante, la mayoría de los ensayos presentados en esta tesis fueron realizados con el capilar A4. Los tubos de sílice fueron adquiridos a POLYMICRO TECHNOLOGIES y los de acero a MICROGROUP.

Es el extremo del capilar que da a la cámara donde se produce el cono de Taylor, siendo importante para la estabilización del mismo la calidad del afilado

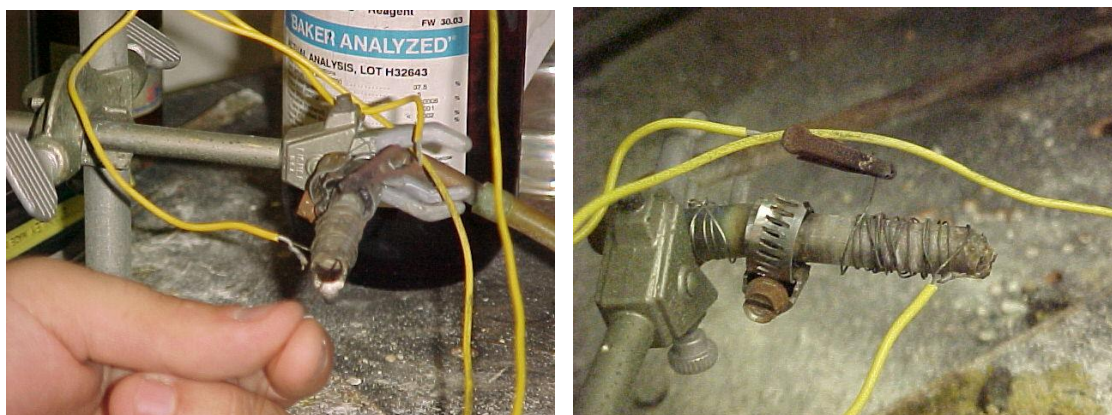
de la aguja o capilar. El líquido sale por el extremo mojando hasta el diámetro exterior afilado. Cuanto más afilada este la aguja, menos superficie mojará el líquido, por lo que será menor la base del cono del electrospray, lo que permitirá estabilizarlo más fácilmente y con voltajes menores. La calidad del afilado de la aguja es un parámetro crítico que repercute muy directamente en el buen funcionamiento de la instalación. Su afilado no es tarea fácil, y todos los capilares que han sido utilizados en la toma de datos de este trabajo, han sido afilados a mano, con una lijadora rotatoria tradicional, y con un tamaño de grano de lija progresivo entre 400 y 600.



**Figura 5.1.1.** Capilar y electrospray. El Líquido moja a la salida del capilar hasta el diámetro interior afilado. Las dimensiones están exageradas, el diámetro exterior afilado es apenas indistinguible visualmente del diámetro interior, pero es importante para el voltaje aplicado.

El voltaje se aplica directamente sobre el tubo exterior que hace de soporte del capilar, por lo que en el caso de emplear agujas de sílice, éstas deben ser conductivizadas. El proceso se realiza de la siguiente forma: en primer lugar se calienta en un tubo una cantidad de Cloruro de estaño en polvo, al alcanzar una elevada temperatura, éste reacciona con el oxígeno que se introduce en el tubo por un extremo, de forma que por el extremo opuesto sale en forma de niebla color blanca que contiene óxido de estaño como resultado de la combustión. En este extremo se coloca la aguja de sílice, haciendo que el óxido gaseoso se deposite en la mencionada aguja, formando una capa sólida conductora eléctricamente.

Después de realizar la deposición, se comprueba que realmente ha sido conductivizada, para ello se mide la resistencia eléctrica en el extremo con un multímetro. La aguja queda así conductivizada, y se puede establecer contacto eléctrico entre el extremo afilado situado en el interior de la cámara y el extremo del tubo metálico situado en el exterior.

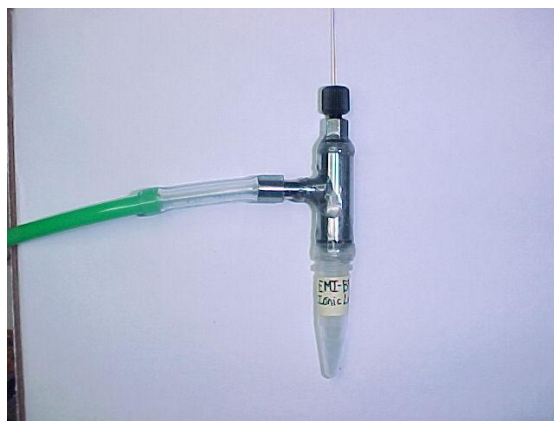


**Figuras 5.1.2a y 5.1.2b.** Conductivización del capilar afilado . La aguja se introduce en un tubo cilíndrico hueco que actúa de horno al estar rodeado exteriormente con una resistencia eléctrica. El cloruro de Estaño se introduce en el interior del tubo y deposita en forma de óxido en la aguja por acción del calor.

Resulta clave para la estabilización del cono la calidad del afilado de la aguja, cuanto más afilada este la aguja, menos superficie mojará el líquido, por lo que será menor la base del cono del electrospray, lo que permitirá estabilizarlo más fácilmente y con voltajes menores.

El líquido a ensayar parte del vial exterior (ver figuras 5.1 y 5.1.2) y fluye por el tubo capilar gracias a la diferencia de presión entre el vacío de la cámara y la presión del propio vial. Dicha presión es regulada por una serie de válvulas que comunican con una bomba de vacío y un contenedor de CO<sub>2</sub> a presión (ver figura 5.1). La combinación de ambos elementos, permite manejar un rango de presiones que va desde el vacío hasta 30PSI (presión máxima que soportan las juntas de los tubos de plástico empleados). Variando así la presión en el depósito de líquido, se controla el caudal de salida del electrospray. La presión a

la que se ve sometido el vial se mide con dos manómetros cuya precisión es de  $\pm 0.5$  Torr.



**Figura 5.1.3..** Vial contenedor del líquido propulsante a ensayar.

## **5.2 Cámara y sistema de vacío**

El extremo del capilar afilado descrito, se sitúa dentro de la cámara de alto vacío. Las nanopartículas emitidas por el electrospray viajan horizontalmente hasta el extremo opuesto de la cámara, donde chocan contra un colector, que recoge su carga generando una corriente, tal y como se describirá más adelante.

Existen dos cámaras de vacío que operan exactamente igual, la única diferencia son las dimensiones de las mismas. Primero se construyó una instalación con una cámara pequeña y después se reprodujo con una cámara más grande. Conceptualmente funcionan de forma similar, si bien las pequeñas variaciones de uso se comentarán más adelante. En esta sección se describirá la cámara pequeña.

La cámara pequeña permite una longitud total máxima de vuelo de las nanopartículas y/o iones emitidos por el electrospray de 23.2cm, y tiene un diámetro de 14.6cm. Mientras que la segunda tiene más de un metro de longitud. Ambas permiten el posicionamiento variable del colector, por lo que la



longitud de vuelo puede ser variada en cualquier momento. En principio, cuanto mayor sea dicha longitud, más precisión se tiene en la medida, aunque una posición demasiado alejada puede hacer que no se recoja todo el spray en el colector, debido a la posible incidencia de la nube de partículas con las paredes de la cámara (recordemos que la nube se va abriendo paulatinamente). De esta forma, dependiendo del tipo de líquido, y del objetivo del experimento que se quiera realizar, el diseño permite colocar el colector a una longitud variable.



**Figuras 5.2.1a y 5.2.1b.** Vistas lateral y frontal de la cámara pequeña. La cámara grande es conceptualmente igual pero de mayores dimensiones.

La cámara esta formada por un cuerpo principal al que se le acoplan seis aberturas. En la abertura de la izquierda, respecto de la vista lateral de la cámara (figura 5.2b) se sitúa la pieza que sujeta el capilar. El capilar termina justo a la altura de dos ventanas, la frontal es para poder visualizar el electrospray (donde se coloca el microscopio), mientras que en la trasera se coloca una lámpara exterior para la iluminación.

Una cuarta ventana situada en la parte superior se utiliza para situar la bombilla de ionización, que permite medir el vacío existente. La abertura inferior se conecta con la bomba turbomolecular, y la última abertura, la que esta situada a la derecha y de tamaño más grande que las demás, sirve para introducir el colector.



El buen sellado de todas las juntas que comunican las mencionadas aberturas con los aparatos que se sitúan en ellas, es muy importante para la obtención de un buen vacío. Las juntas de unión deben ser superficies lisas, pulidas adecuadamente y puestas en contacto a través de una goma elástica. El conjunto puede ser rodeado con grasa especial para juntas de vacío, y se sujeta a través de una mordaza metálica. Estos elementos deben ser tratados con extremo cuidado, evitando que puedan ser rayados o deformados en su manipulación, y deben estar debidamente limpios antes de poner la mordaza de presión. La manipulación se aconseja hacer con guantes esterilizados, para evitar los problemas mencionados anteriormente.

El vacío que se obtiene en la cámara es crucial para el buen funcionamiento de la instalación. El comportamiento del electrospray es diferente en vacío que a presión atmosférica. Debido a que las partículas generadas tienen que volar un trayecto considerable en la instalación hasta que chocan contra el colector, tener un bajo vacío implica colisiones, lo que genera pérdida de energía de las partículas emitidas. Esto se traduce entre otras posibilidades, en una disminución de la velocidad de vuelo, así como en la obtención de un espectro de energías con una dispersidad más elevada.

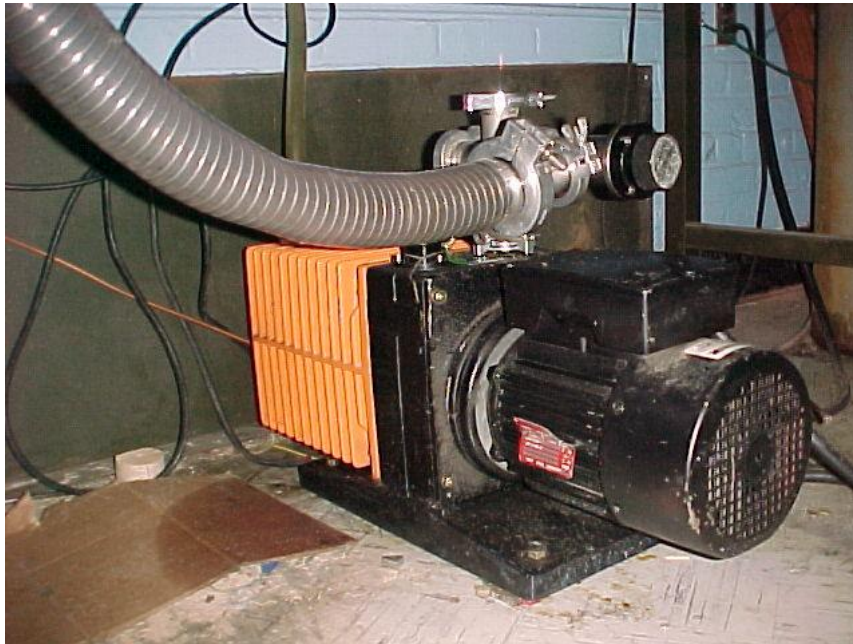
La medida del vacío con el que se está operando, se realiza a través de una lámpara de ionización. Este dispositivo funciona midiendo la corriente entre dos electrodos situados en el vacío, que se genera debido a la ionización del medio, como consecuencia de aplicar una diferencia de potencial entre los mencionados electrodos. Es un dispositivo de medida de buena precisión, que permite controlar el vacío con el que se opera de forma eficiente.

También son importantes en la calidad del vacío, la limpieza adecuada del interior de la cámara y de todos los elementos que van dentro de ella. La suciedad que se quede en el interior, se empieza a evaporar a medida que va bajando la presión en la cámara, como consecuencia del funcionamiento las bombas de vacío. La evaporación de dicha suciedad tiende a subir la presión en el interior, lo cual va en contra del funcionamiento de las bombas. Al final lo que

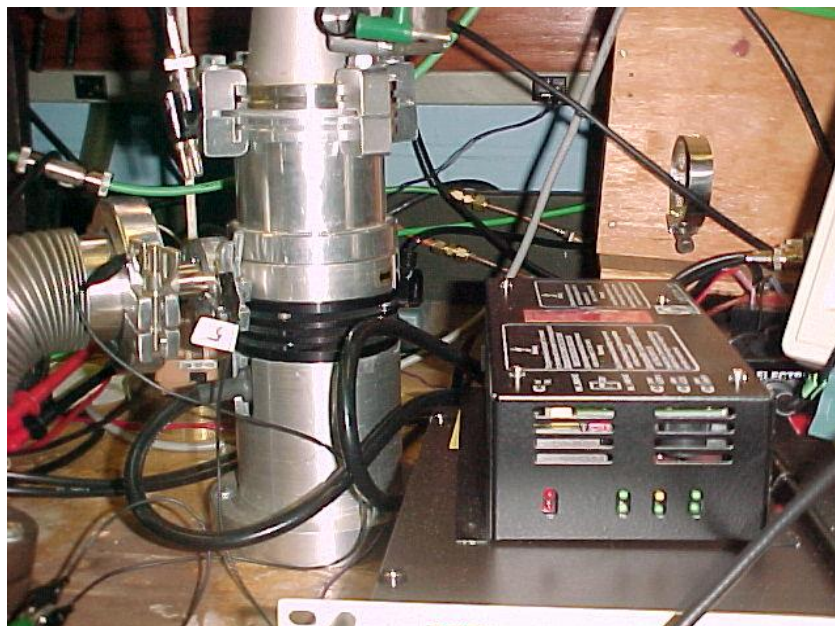
ocurre es que se alcanza un equilibrio estacionario entre ambos efectos, por lo que cuanto más limpia este la instalación menor presión se alcanzara. La limpieza se aconseja hacer con metanol y siempre con guantes esterilizados, como se ha mencionado anteriormente.

El dispositivo diseñado para la extracción del aire en el interior de la cámara para lograr un vacío adecuado, esta compuesto por una bomba rotatoria de vacío tradicional con alimentación trifásica (figura 5.3), y capacidad para lograr presiones de hasta  $10^{-3}$  Torr. Entre esta bomba y la cámara, va situada una bomba turbomolecular (figura 5.4), que opera axialmente con el fluido, permitiendo lograr junto con la otra bomba una presión de  $10^{-7}$  Torr. Esta es la presión máxima que se puede obtener por capacidad de las bombas, pero en la práctica se opera con presiones sensiblemente mayores. Esto es debido fundamentalmente a que no todos los materiales de las piezas situadas en el interior de la cámara (colector, horno, sujeción sílice, etc.) son de naturaleza lo más noble posible.

Resulta imposible eliminar elementos tales como soldaduras de estaño, cables, etc., que se evaporan ligerísimamente al alcanzar presiones muy pequeñas. Minimizando al máximo el uso de estos materiales, y limpiando con cuidado la instalación, se consigue operar a una presión de  $2 \times 10^{-6}$  Torr, que garantiza el buen funcionamiento para nuestros objetivos.



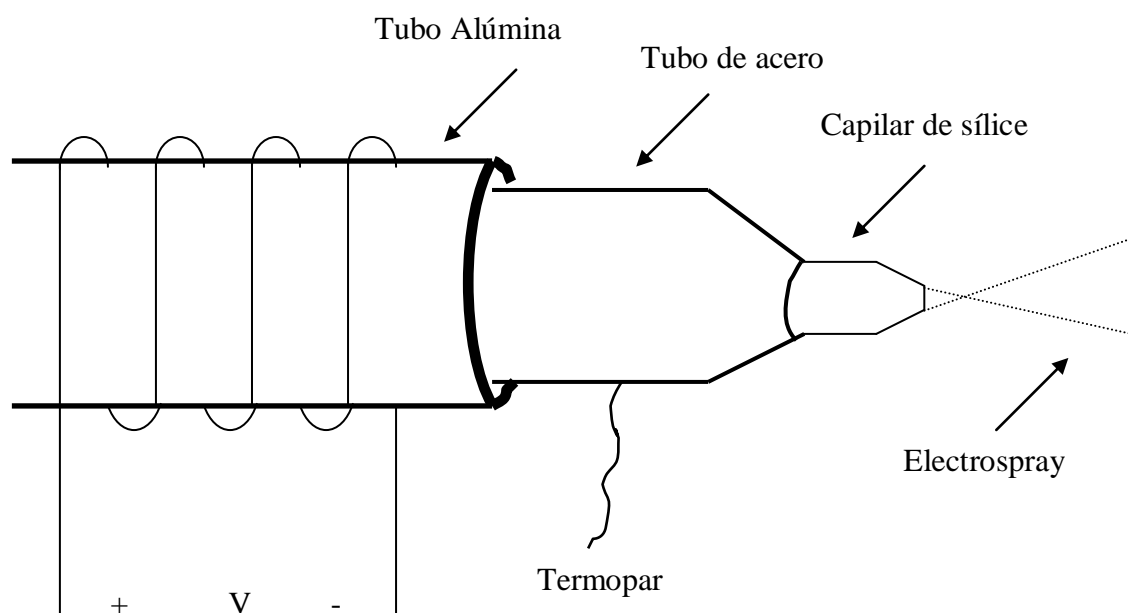
**Figura 5.2.2.** Bomba mecánica de vacío.



**Figura 5.2.3.** Bomba turbomolecular de vacío. El apartado cuadrado negro de la derecha es el controlador que rige el funcionamiento de la bomba, mientras que el tubo cilíndrico de aluminio situado a la derecha esta compuesto por la bancada (de construcción propia) y la propia bomba turbo.

### 5.3 Pieza de entrada y sistema de calentamiento

La pieza que da entrada al capilar en la cámara de vacío, es por su diseño y especial función, de las más complicadas e importantes en la instalación. Está diseñada para dar soporte al capilar y calentar el líquido al mismo tiempo, si bien puede operar también a temperatura ambiente. Las instalaciones construidas para esta tesis son las primeras que contemplan la posibilidad de estudiar electrosprays en caliente.



**Figura 5.3.1** Parte de la pieza de entrada. Esquema del sistema de sujeción y calentamiento del capilar.

El capilar, como se ha descrito anteriormente, está rodeado por el tubo metálico que hace de soporte. Éste a su vez está recubierto por un tubo de mayor diámetro de alúmina. La alúmina lleva enroscada en su exterior un cable metálico de Níquel-Cromo, sobre el cual, al aplicar una diferencia de potencial no muy elevada (entre 0 y 8 voltios típicamente) se consigue calentar el sistema. Aunque aparentemente rudimentario, este diseño de calentamiento es bastante delicado y eficiente. La aguja metálica en el interior está típicamente a un voltaje

constante o pulsante de entre 1 y 2 KV, mientras que el cable de calentamiento no sobrepasa típicamente los 8 voltios. Esto significa que ambos elementos deben estar muy bien aislados eléctricamente, mientras que deben mantener cierto contacto térmico. La elección de alúmina, como elemento separador de ambos componentes, permite que se cumplan dichas condiciones.

Unido al extremo del tubo de acero que soporta el capilar se encuentra un termopar. La diferencia de potencial aplicada sobre el cable metálico enrollado en el exterior de la alúmina, hace que se caliente por conducción el tubo de acero, a su vez el capilar y por lo tanto el líquido.

El termopar elegido es un modelo Níquel-cromo vs. Níquel-Aluminio “tipo K”, con un rango de temperatura medible de funcionamiento hasta 1250 °C. La unión entre el termopar y el tubo de acero se diseñó en un primer momento mediante soldadura de estaño tradicional, sin embargo este método limitaba la temperatura de operación al punto de fusión de estaño, por lo que se recurrió a realizar un punto de soldadura por descarga eléctrica.



**Figura 5.3.2** Pieza de entrada en posición vertical, con y sin el extractor. Se observan el tubo metálico que aloja en su interior el capilar de sílice, y el tubo de alúmina que recubre el exterior. La parte superior de la alúmina

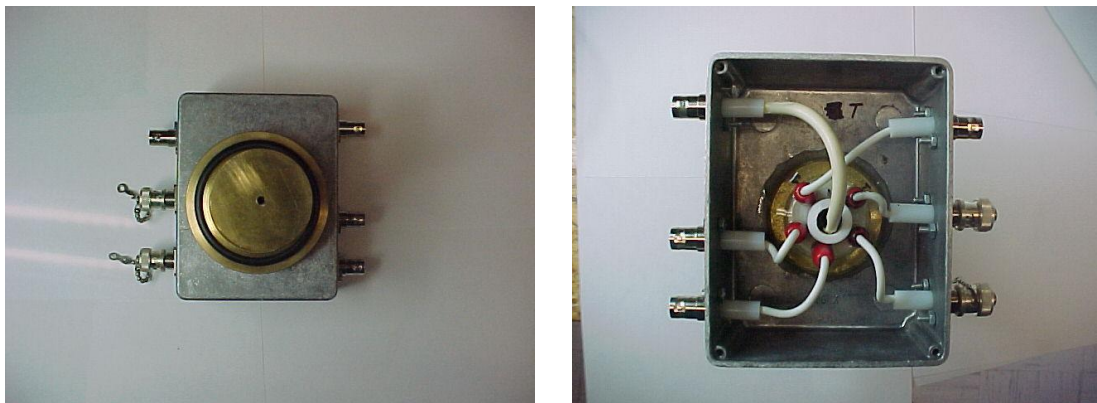
aparece de color gris y forma desigual debido al recubrimiento del cemento para sujetar el cable-resistencia de calentamiento. Se observan también cinco cables: dos para el termopar, dos para la diferencia de potencial que hace que se caliente y el último para fijar el potencial del extractor.

El cable metálico que va enroscado al exterior de la alúmina esta sujeto mediante un cemento especial. Este cemento es un modelo DURALCO 4700, que fue adquirido a la compañía COTRONICS, y aguanta una temperatura máxima sin descomponerse de 315°C.

Al calentar el sistema sólo se produce transferencia de calor por conducción, ya que se encuentra en vacío, y principalmente por el tubo de metal. La convección es prácticamente inexistente ya que nunca se trabaja a vacío peor del orden de  $10^{-6}$  Torr y radiación es despreciable. En un primer diseño del sistema, se situaron dos termopares muy próximos en la punta de la aguja, en régimen estacionario ambos reflejaban la misma temperatura, lo que permitía afirmar que la temperatura era constante al menos en todo este tramo, que va desde la salida de la alúmina hasta el capilar de sílice. La región emisora es pues adiabática, lo que nos lleva a suponer que la temperatura medida en el metal coincide con la del menisco emisor. En el diseño definitivo, sólo se emplea un termopar que mide la temperatura del tubo en esta zona.

Los cinco cables descritos anteriormente más la aguja metálica, van hasta el exterior de la cámara atravesando una pieza de Teflón. La elección de este material está basada en su baja presión de vapor, de forma que no origine problemas de vacío, así como por su comportamiento de aislante eléctrico. Diseños previos fueron realizados con otros materiales tales como Nylon, que fueron descartados por el problema mencionado de requerimientos de alto vacío. Estas seis conexiones van ancladas mecánicamente al Teflón, que lo atraviesan hasta el extremo opuesto. Un pegamento tipo epoxy termina de sellar dichas juntas, para anclar del todo las conexiones e impedir que existan fugas hacia el exterior que deterioren el vacío logrado.

Esta pieza de Teflón tiene aspecto cilíndrico, y va a su vez alojada dentro de otro cilindro más grande de latón. Ambas piezas van roscadas entre sí para impedir su movilidad, y selladas con el mismo pegamento descrito anteriormente para impedir fugas nuevamente. El cilindro de latón es perfecto por su fácil mecanizado para construir un borde en su extremo que permita ser fijado a la abertura de la cámara. Ambas uniones se sujetan mediante una mordaza que al aplicar presión sobre ella, sella la junta de manera muy eficiente. Entre los bordes de las dos piezas, va también situado un una junta de goma que impide las fugas.



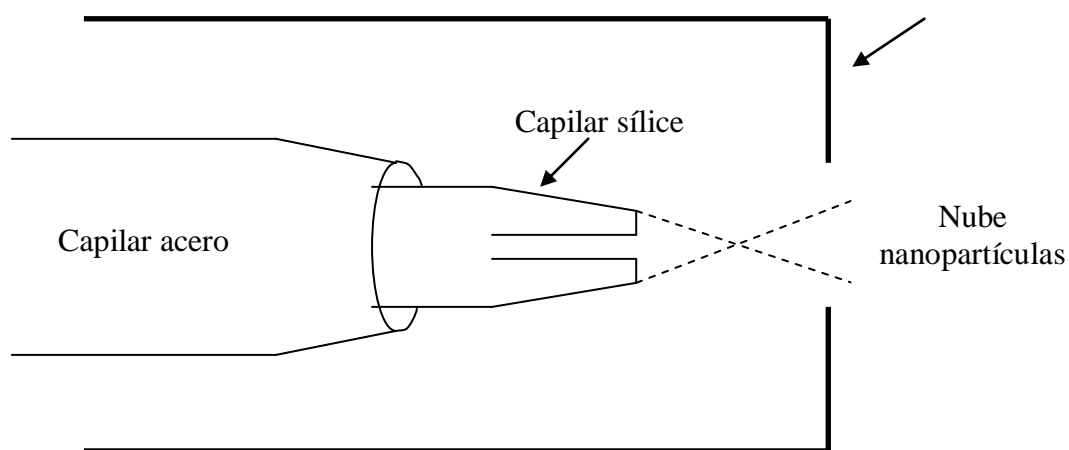
**Figura 5.3.3.** Pieza de entrada. Vista que da al interior y vista que da al exterior de la cámara, respectivamente

La pieza de latón va a su vez unida a una caja metálica en su parte exterior a la cámara, que tiene como función aislar todo el conjunto para evitar problemas de radiación del interruptor de alto voltaje, que a su vez generan ruido en la toma de datos. Esta caja metálica tiene seis salidas con seis cables tipo BNC, los cuales una vez más protegen del ruido electrónico. Las salidas existentes son una para la toma de alto voltaje, dos para las dos conexiones del termopar, otras dos para el voltaje de calentamiento, y la última una para el voltaje del extractor (tierra típicamente aunque se puede variar). Como se puede apreciar en la figura, los cables utilizados que van hasta la conexión tipo BNC, son también especiales para alto voltaje, además las uniones van aisladas por unos pequeños tubos de Teflón, para aislar eléctricamente las conexiones y eliminar el riesgo de pérdidas



y contacto eléctrico (recordemos que algunos de estos cables pueden llevar hasta 3kV).

En la parte de la pieza que da al interior de la cámara se coloca un cilindro metálico que recibe el nombre de extractor. La función principal del extractor es establecer una referencia para el voltaje aplicado a la aguja metálica. Conectar el extractor a tierra suele ser lo más habitual, de forma que al aplicar un voltaje al líquido a través de la aguja metálica, se crea una diferencia de potencial que compensa la tensión superficial de la gota en la punta del capilar de sílice, formando así el electrospray. El extractor puede también conectarse a un voltaje negativo, de forma que el voltaje necesario que se aplica al líquido es menor. Todos los casos estudiados en este trabajo han sido realizados aplicando un voltaje positivo al líquido, de forma que las nanopartículas que se emiten están cargadas positivamente, sin embargo también se puede hacer lo contrario, es decir, aplicar un voltaje negativo al líquido para estudiar la emisión de partículas negativas, aunque se requiere para ello un diseño de interruptor diferente. Por lo tanto, salvo que se diga lo contrario, el extractor estará conectado a tierra o un voltaje ligeramente negativo.



**Figura 5.3.4.** Disposición y función del Extractor.

La segunda función que tiene el extractor es la que proteger todo el conjunto y en especial el cono del electrospray, de la emisión de electrones secundarios. Esto se realiza poniendo el extractor a un voltaje ligeramente negativo (a unos 5-



10 Voltios), para impedir que los electrones secundarios que pudieran ser emitidos desde el exterior del extractor pudieran entrar.

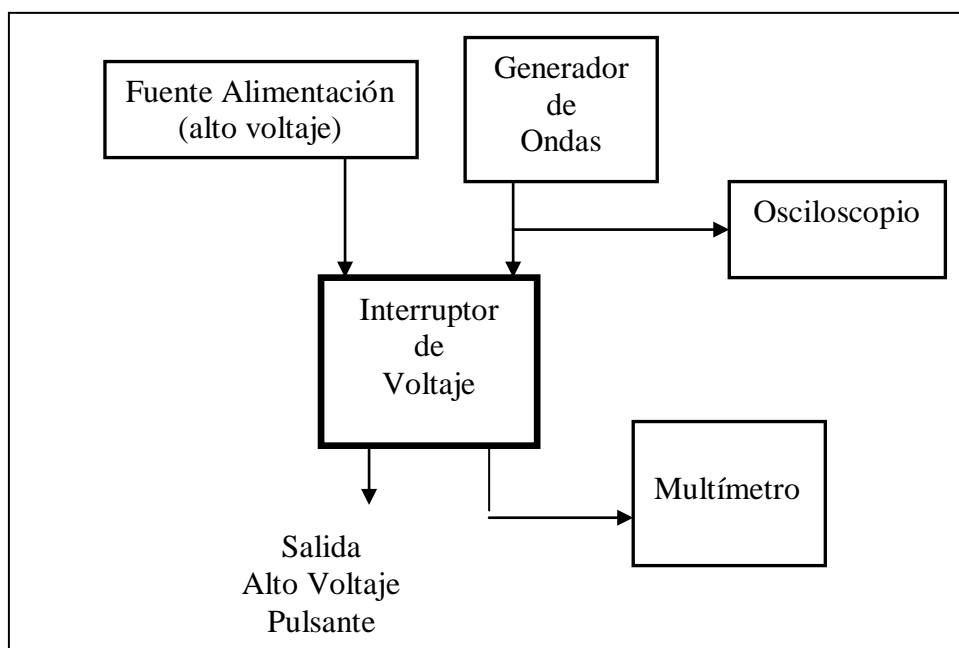
El extractor lleva como es lógico, un pequeño orificio en su parte plana para permitir la salida del spray. Dicho orificio debe ser lo suficientemente pequeño como para que el campo eléctrico sea lo más uniforme posible, y lo suficientemente grande como para permitir la salida de la nube de nanopartículas hacia el exterior del extractor. Es de vital importancia que este perfectamente centrado respecto de la posición del capilar, ya que si no el cono del electrospray se orienta hacia la parte más cercana (que es donde hay mayor diferencia de potencial), originando que sólo parte del electrospray atravesase el extractor.

Para garantizar este centrado, la pieza se construye de forma simétrica con un torno, y se ancla al Teflón con varios tornillos, de forma que al apretar uno un poco más que el resto, se orienta muy levemente la posición del extractor hacia ese lado.

El extractor ha sido realizado íntegramente de latón con el objetivo de ser conductor y fácilmente mecanizable. Hacerlo en el torno no resulta excesivamente complicado a partir de una pieza cilíndrica, se rebaja el exterior dejando el diámetro exterior en uno de los bordes más grande que en el otro, y se taladra con una broca de gran tamaño. Después se suelda una placa redonda y plana en un extremo con un orificio en el centro, y si hacen dos ventanas en las paredes del cilindro. Una de las ventanas sirve para poder ver la punta del capilar de sílice gracias al microscopio y la otra, opuesta a esta, para dejar pasar la luz de una lámpara exterior.

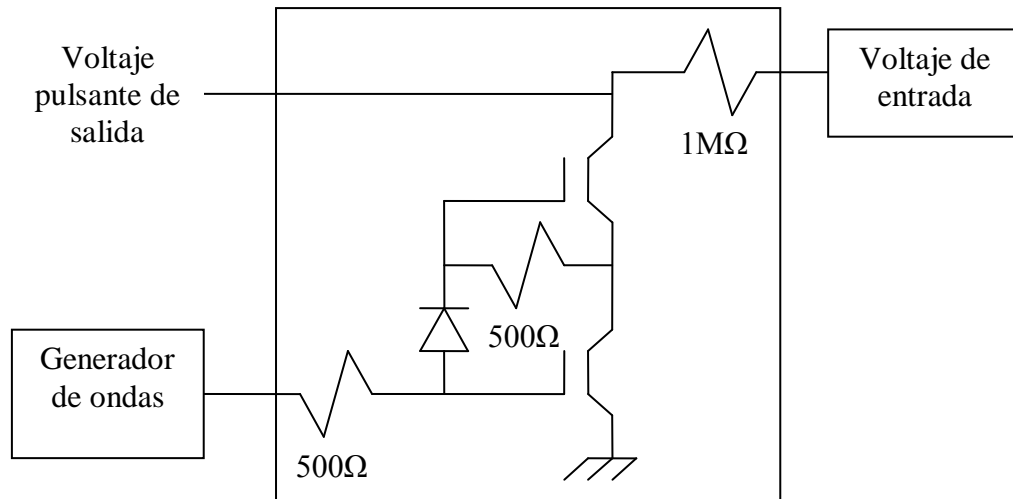
## 5.4 Interruptor de voltaje

El interruptor de voltaje, como su propio nombre indica, tiene la misión de interrumpir el voltaje que se le comunica a la aguja metálica para formar el electrospray. Se trata de convertir una señal continua de alto voltaje (1-3 KV típicamente) en una señal pulsante, con el objetivo de producir un electrospray intermitente y marcar el tiempo  $t = 0$ .



**Figura 5.4.1** Esquema de funcionamiento del interruptor

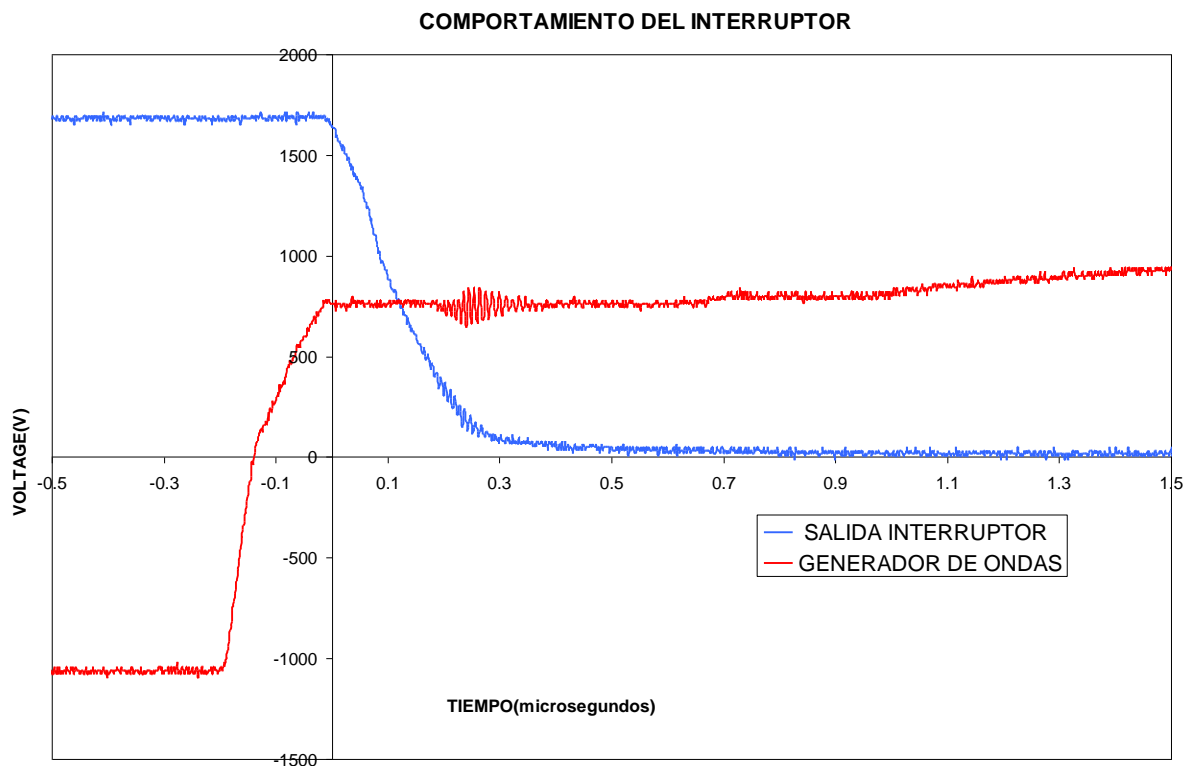
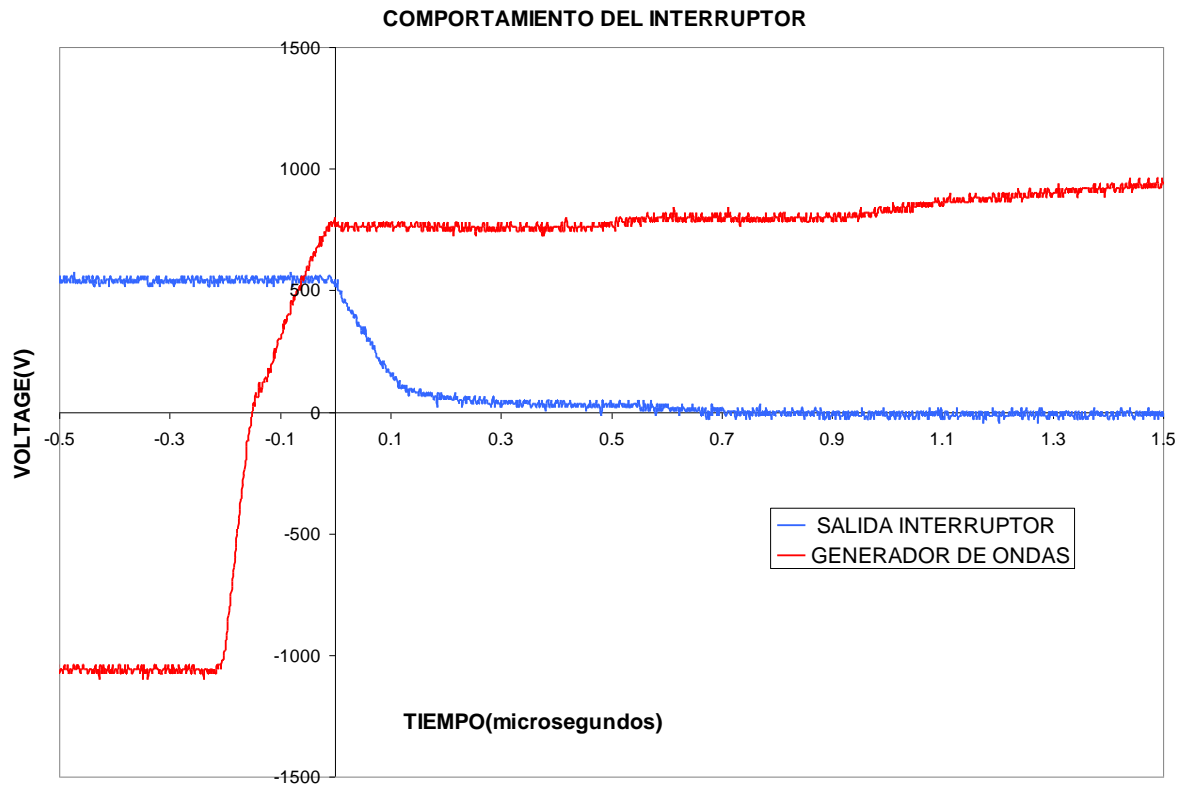
El interruptor funciona comparando la señal de alto voltaje con una señal periódica cuadrada, de forma que cuando la señal cuadrada está en su mínimo, el circuito deja pasar la corriente, y cuando la onda cuadrada está en su máximo ocurre lo contrario, dando una salida nula. Es de diseño casero, y aunque se han utilizado muchos tipos de diseños durante la experimentación, a continuación se representa uno de los más característicos:



**Figura 5.4.2** Esquema electrónico del interruptor de alto voltaje

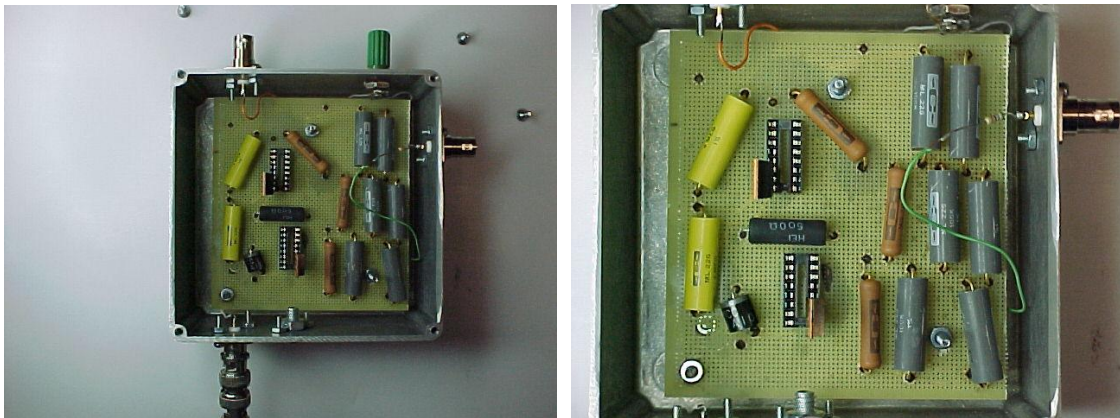
El circuito electrónico diseñado utiliza dos amplificadores FET modelo IRF BG30. Cuando la señal periódica cuadrada está en el mínimo, los amplificadores actúan como un circuito abierto, no dejando pasar corriente a través de ellos, lo que implica que toda se va por la salida, por el contrario, cuando la señal periódica cuadrada está en su máximo los amplificadores actúan como un circuito cerrado que comunica con la tierra, originando que toda la corriente se pierda. De esta forma se consigue generar una señal de salida de alto voltaje intermitente. La frecuencia de la pulsación de salida es exactamente la misma que la frecuencia de la onda cuadrada de entrada, consiguiendo así poder regularla.

La figura que se muestra a continuación, sirve para verificar la rapidez en la respuesta del interruptor. Está realizada proporcionando un voltaje de entrada al interruptor y la señal procedente del generador de ondas. El voltaje de salida se visualiza en el osciloscopio a través de un divisor de tensión, siendo el parámetro crítico la rapidez y no el valor nominal de voltaje, que no tiene porque coincidir exactamente con el realizado en la experimentación, aunque será muy parecido.



**Figura 5.4.3** Comportamiento del interruptor. Cada gráfica representa el comportamiento a un diferente voltaje, 550V y 1700V, respectivamente.

La línea azul representa la salida del interruptor, observándose el tramo de caída desde un valor nominal hasta cero, mientras que la línea roja es la señal proporcionada por el generador de ondas multiplicada por una constante, para que de valores del mismo orden que la anterior y ambas puedan ser representadas simultáneamente. Apparently the input signal (red) seems of very poor quality, but it is due to the time scale used, practically the signal rises in 100nanoseconds, so that the generator produces a very good square wave. However what more interests us is the output, which is the intermittent high voltage signal. As can be observed from the previous graphs, more than 90% of the voltage falls in about 250 nanoseconds. The fall occurs so fast, that it is the critical parameter for our system.



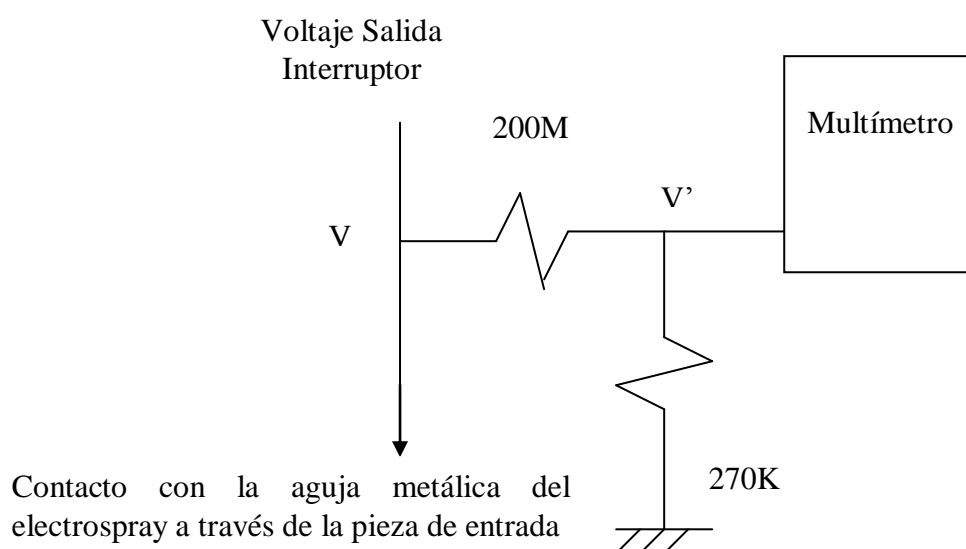
**Figura 5.4.4.** Interruptor de alto voltaje. Como se puede observar, todo el circuito electrónico va metido en una caja metálica, para impedir problemas de radiación. Todas las entradas y salidas son conexiones tipo BNC.

El voltaje de salida del interruptor no se puede medir directamente con un multímetro tradicional. El multímetro tradicional funcionado como voltímetro (medidor de voltaje), opera introduciendo una resistencia muy grande comparada con el de las resistencias típicas del circuito que se quiere medir, sin embargo la resistencia del multímetro suele ser de  $1\text{M}\Omega$  en un instrumento típico, o como mucho de  $10\text{M}\Omega$  si el multímetro es alta calidad. Típicamente es

así, porque los circuitos no suelen tener resistencias elevadas, ya que no son de alto voltaje.

El problema que aquí se presenta es que las resistencias del interruptor son del mismo orden de magnitud que la del multímetro, por lo que al conectarlo, su resistencia interna afecta a la medida. De forma que al medir con un multímetro tradicional el voltaje de salida, el dato que nos da no es real.

Conocer el voltaje de salida del interruptor es importante, ya que es un dato relevante en el cálculo posterior de las variables propulsivas. Como primera aproximación nos vale con decir que son muy similares, pero disponer del dato exacto nos permite ganar en la calidad del diseño y por la tanto de la experimentación. Para ello se recurre a colocar un divisor de voltaje a la salida del interruptor, que se conecta a su vez al multímetro tradicional. Las resistencias del divisor resistivo son también especiales para alto voltaje.



**Figura 5.4.5.** Divisor de tensión para medir el voltaje a la salida del interruptor.

La fuente de alimentación de alto voltaje utilizada es el modelo 205b-03R de la marca BERTAN. Alcanza un voltaje variable de salida comprendido entre 0 y 3KV, con resolución de  $\pm 0.1V$ , y una corriente máxima de 10mA. Es necesaria

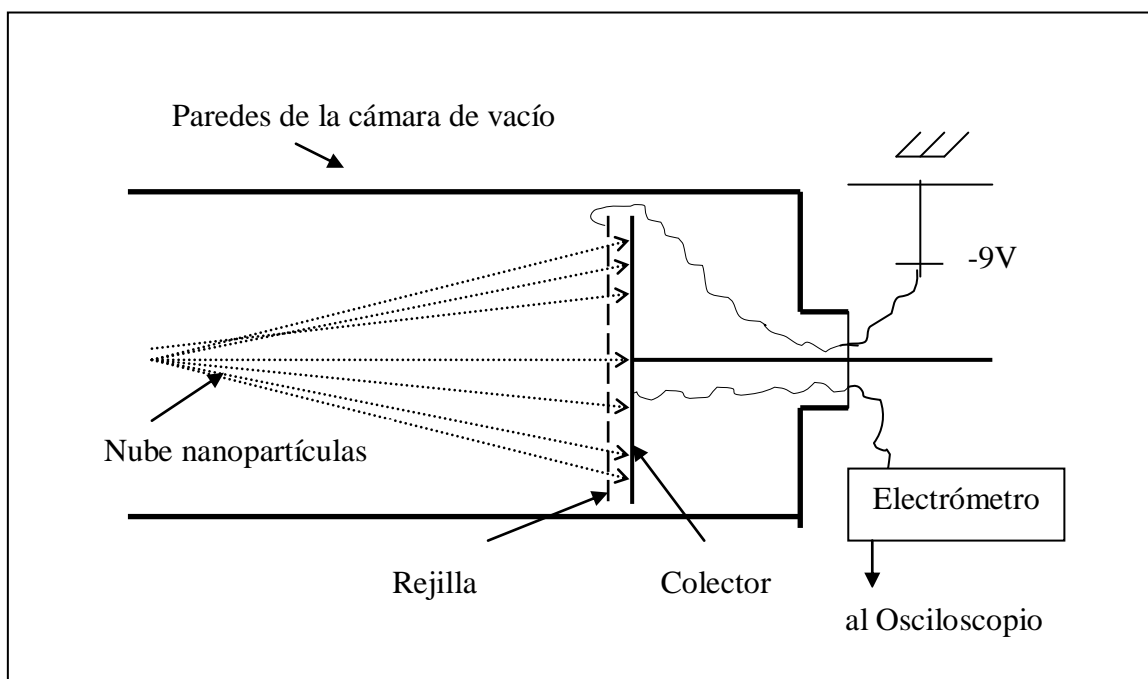
una fuente de corriente elevada ya que es imposible eliminar totalmente las pérdidas que se producen entre la salida del interruptor y el electrospray. Durante todo el camino que va desde la salida de la fuente hasta la punta de la aguja de sílice se pierde corriente, por lo que utilizar una fuente más económica (menor corriente de salida) es imposible. Esta situación no representa un fallo en el diseño de la instalación, ya que las pérdidas producidas son inevitables. El coste total de la fuente de alimentación fue de 1561 dólares.

El generador de ondas instalado es un modelo ELENCO GF8046. Aunque puede generar varios tipos de ondas, opera sólo produciendo ondas cuadradas como se ha descrito anteriormente, pudiendo variar la frecuencia y amplitud de la misma. La amplitud se deja fija durante toda la experimentación, y la frecuencia se puede variar para cambiar generar un electrospray pulsante más rápido o más lento. Típicamente se opera a la frecuencia más baja que permite el generador, ya que es en ésta cuando al electrospray le da tiempo a formarse y a recuperarse después de su interrupción.

Al conectar el generador de ondas al interruptor diseñado, se corre el riesgo de distorsionar la forma de la onda cuadrada, originando problemas de ruido y de incertidumbre en el origen de tiempos como se verá mas adelante. Para evitar esta situación, se coloca una resistencia de 500 Ohmios entre el interruptor y el generador de onda (ver figura 21), de forma que se limita la corriente que el segundo puede llevar al primero, consiguiendo así no distorsionar la onda periódica cuadrada.

## 5.5 Sistema de adquisición de datos

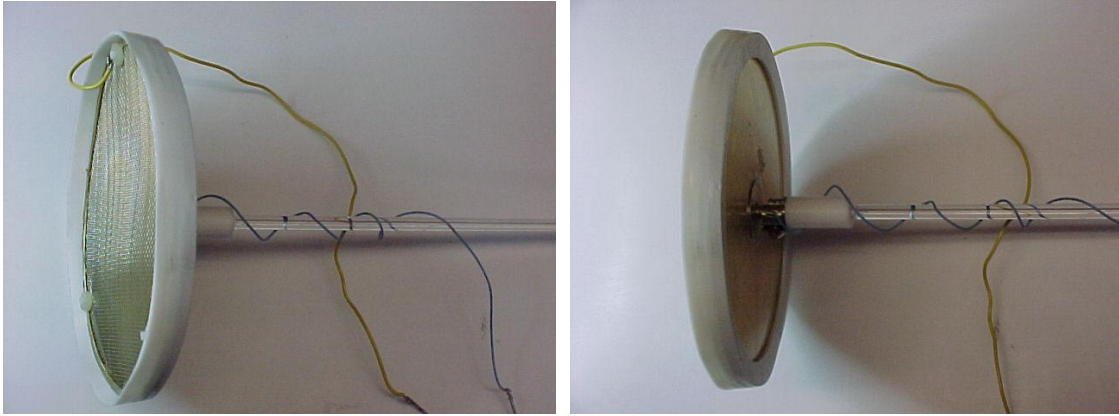
El conjunto formado por el colector y el electrómetro representa el sistema de adquisición de datos, que posteriormente se reflejan en el osciloscopio y se procesan en el ordenador.



**Figura 5.5.1.** Esquema de funcionamiento de captación de la señal. La nube intermitente de nanopartículas y/o iones impacta sobre el colector, que transmite la información fuera de la cámara al electrómetro, y de éste al osciloscopio.

El colector es una placa plana metálica situada al final de la cámara, sobre la que chocan las partículas cargadas. Un cable conectado a dicha placa lleva la información hasta el electrómetro, que amplifica la señal y la convierte en una diferencia de voltaje.





**Figura 5.5.2.** Colector

Situado a muy poca distancia de la placa plana que forma el cuerpo del colector se encuentra una rejilla a un voltaje negativo no muy elevado (9 voltios típicamente). La función de la rejilla a un voltaje negativo es doble: por un lado evita el efecto espejo que pueden producir las partículas cargadas al acercarse (inducción de carga en el colector antes de chocar con él), y por otro lado impide la emisión de electrones secundarios desde la placa. Obviamente también incide negativamente en la toma de datos, ya que impide que un cierto porcentaje del spray llegue hasta la placa plana del colector, pero esto no representa un problema grave, ya que al conocer la transparencia de la malla podemos saber el porcentaje de corriente a la que impide el paso.

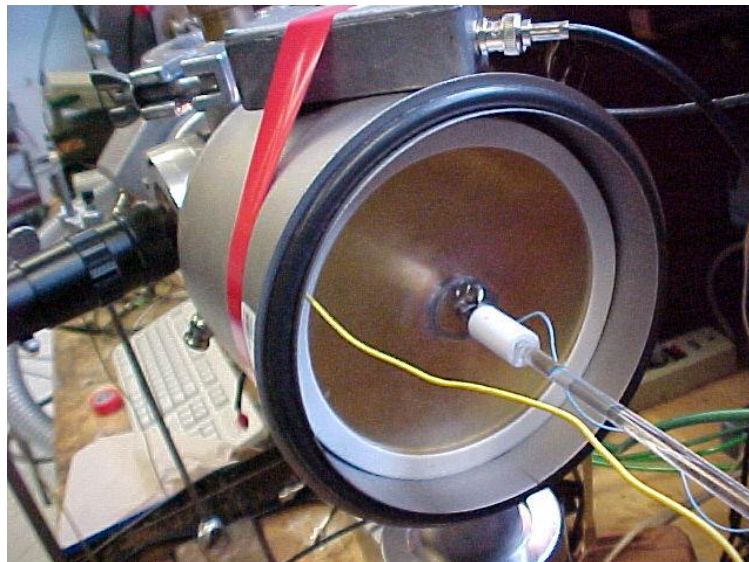
Un cable (el amarillo en la Figura 5.5.4) conecta la rejilla con un BNC situado en la pieza que cierra la cámara, y en la parte exterior se conecta una pila. El otro cable que se aprecia en la figura (color azul) conecta la placa plana con un electrómetro situado fuera de la cámara, mediante el mismo procedimiento que el anterior.

Tanto la placa plana como la rejilla anterior deben tener un diámetro lo más grande posible, siempre de acuerdo con las dimensiones de la cámara, de forma que se recoja todo el spray a la mayor distancia posible, para ganar así en tiempo de vuelo y por lo tanto en resolución.

Bordeando el contorno de la placa y de la rejilla va situada una pieza de Teflón que tiene por objetivo aislar eléctricamente el conjunto, de forma que no haga contacto con las paredes de la cámara. La varilla que lo sujeta y que permite que se mueva longitudinalmente, está cortada y unida al resto del conjunto mediante otra pieza de Teflón, con la función de aislar eléctricamente de nuevo la zona de impacto del resto.

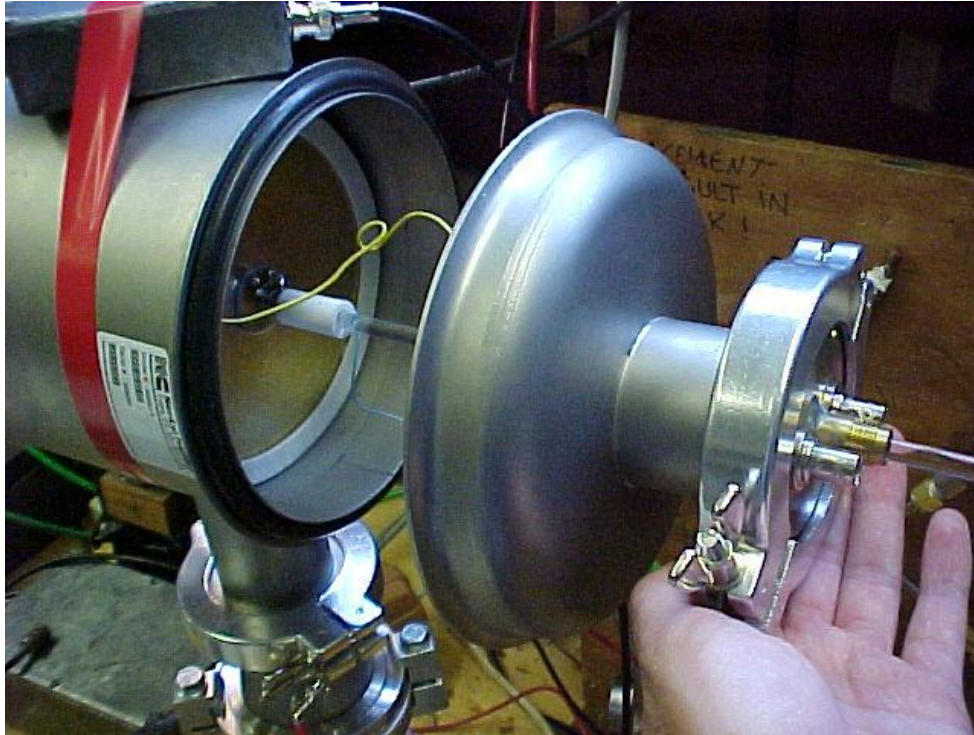


**Figura 5.5.3.** Vista frontal del colector. La nube de partículas cargadas impacta en la placa atravesando la rejilla.



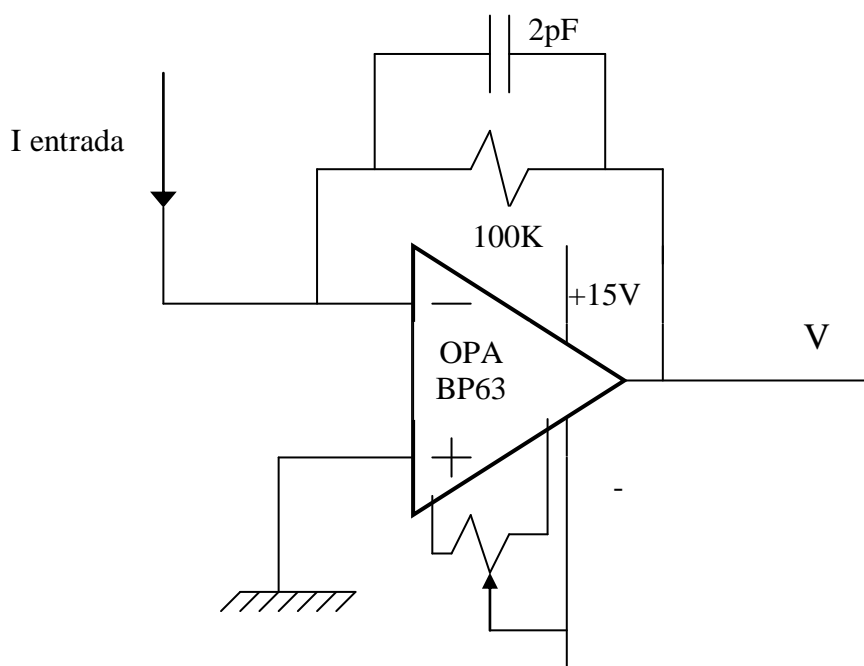
**Figura 5.5.4.** Ubicación del colector dentro de la cámara de vacío. El recubrimiento blanco (Teflón) lo aísla eléctricamente. La varilla de sujeción es de cristal, para reducir componentes metálicos y eliminar ruido.

El colector de la cámara pequeña, tiene un diámetro efectivo de impacto de 6.6cm lo que hace posible utilizar casi toda la longitud de la cámara. La transparencia de la rejilla es del 70 %.



**Figura 5.5.5.** Posicionamiento del colector dentro de la cámara de vacío.

La intensidad que se produce en el colector como consecuencia del impacto de las nanopartículas cargadas eléctricamente, viaja hacia el exterior de la cámara de vacío hasta llegar al electrómetro. Este aparato es un circuito electrónico que convierte la señal de corriente en un voltaje, para poder tratarla posteriormente en el ordenador. Además, tiene la función de hacer de circuito amplificador. Su diseño, se muestra a continuación:



**Figura 5.5.6.** Circuito electrónico del Electrómetro

La configuración tipo paralelo-paraleo, con realimentación negativa, permite operar con una variable de entrada de intensidad ( $I$  entrada), y una variable de salida de voltaje ( $V$  salida). La salida se realimenta negativamente sobre la señal de entrada a través de la red  $\beta$  (resistencia de 100K), logrando mejorar el comportamiento en varios aspectos:

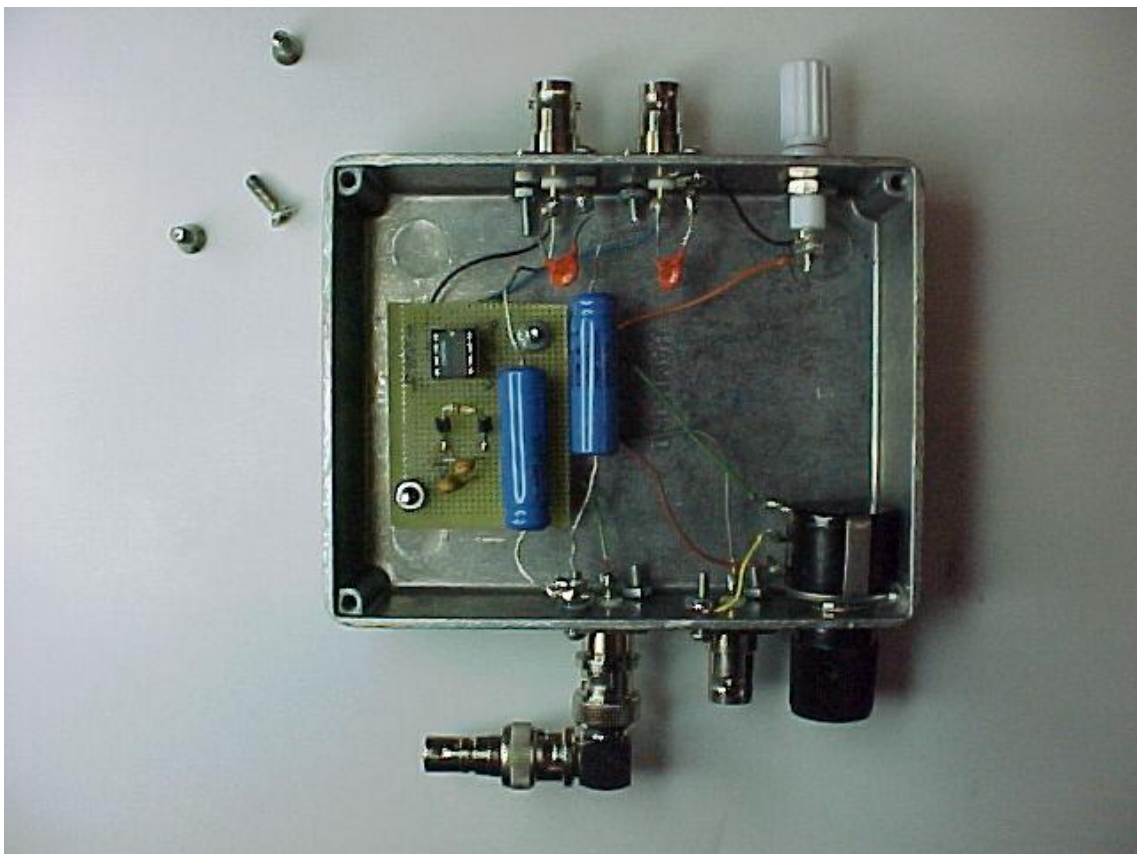
1. La variable de salida es más estable frente a una posible perturbación de la ganancia intrínseca del operacional o de la señal de entrada. Mejora la sensibilidad.
2. Se aumenta el ancho de banda del amplificador.
3. Se ponderan las resistencias equivalentes de entrada y salida, resultando tener valores más pequeños que los iniciales.

El operacional elegido es un modelo BP 637. La elección está basada fundamentalmente como consecuencia de su rapidez de respuesta y su buen comportamiento frente al ruido. Posee una rapidez en la respuesta aproximada



de 100ns (ver figura). Como contrapartida a su rapidez, tiene su extrema sensibilidad, siendo demasiado fácil estropearlo ante situaciones tales como campos eléctricos muy elevados, por lo que es necesario reemplazarlo con mucha frecuencia. El otro inconveniente que posee es su precio, ya que cuesta alrededor de 30 dólares, por lo que sí tiene que ser cambiado con mucha frecuencia, representa un coste no despreciable.

El amplificador se alimenta con una señal de continua de  $\pm 15$  Voltios, a través de dos condensadores de 20pF que no aparecen en el esquema circuital de la figura 5.2.2. El objetivo es filtrar dicha señal de continua para evitar ruido. Dicha capacidad está lograda a partir de los condensadores azules grandes y naranjas medianos que se observan en la figura 34.



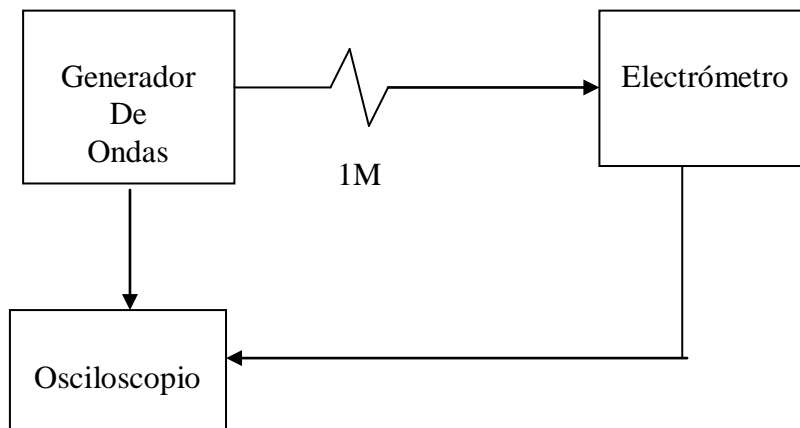
**Figura 5.5.7.** Circuito real que compone el Electrómetro. La caja metálica da soporte al circuito y lo protege de radiaciones no deseadas.

Todo el conjunto electrónico se aísla del exterior y se protege de radiación al introducirlo en un soporte metálico. Todas las conexiones de entrada y salida se realizan a través de BNC, para evitar nuevamente problemas de ruido.

La respuesta total del electrómetro se mide haciendo un pequeño test que se describe a continuación: a partir del Generador de Ondas, se obtiene una señal de voltaje cuadrada, que al hacerla pasar por una resistencia ( $1\text{ M}\Omega$ ), da como resultado una señal de intensidad, que simula la intensidad recogida por el colector como resultado del impacto de la nube intermitente de partículas cargadas. Dicha señal se hace pasar por el Electrómetro, y se recoge la respuesta del mismo en el osciloscopio. La respuesta se compara con la señal original, pudiendo observar así la rapidez y comportamiento general del electrómetro.

El potenciómetro que aparece en las figuras 5.5.6 y 5.5.7, sirve para proporcionar y variar una referencia a la salida del operacional, siendo la combinación de la resistencia de  $100\text{k}$  y el condensador de  $2\text{pF}$ , los que realmente afectan a la respuesta del sistema.

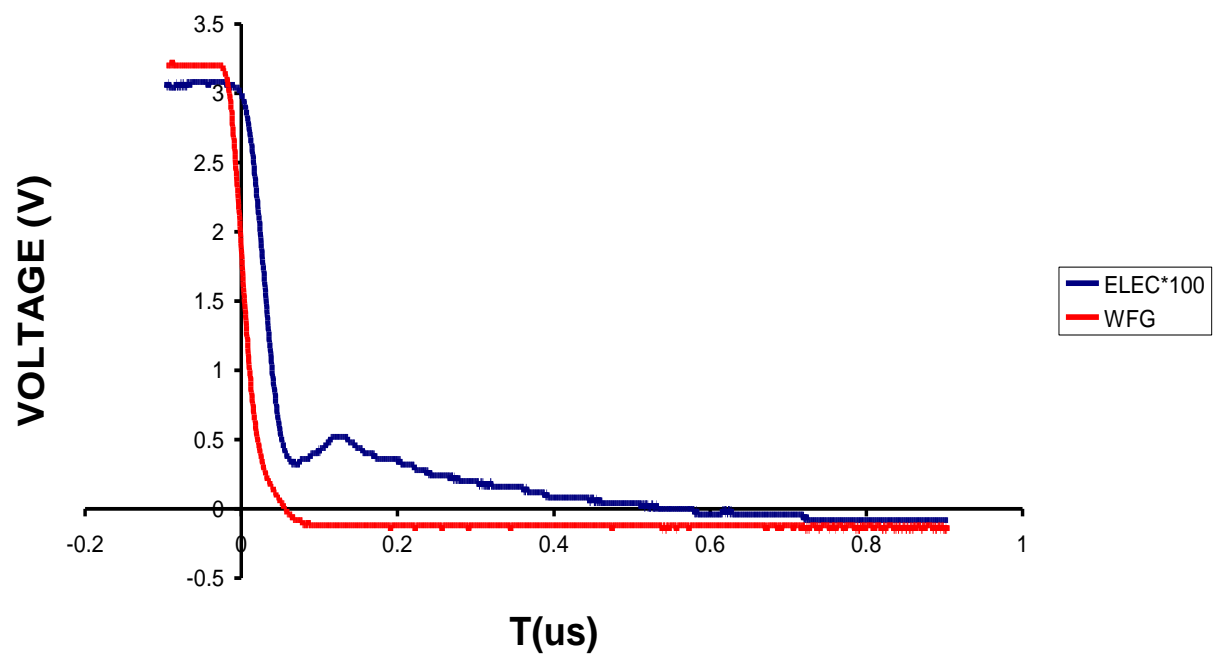
La respuesta total del electrómetro se mide haciendo un pequeño test que se describe a continuación: a partir del Generador de Ondas, se obtiene una señal de voltaje cuadrada, que al hacerla pasar por una resistencia, da como resultado una señal de intensidad, que simula la intensidad recogida por el colector como resultado del impacto de la nube intermitente de partículas cargadas. Dicha señal se hace pasar por el Electrómetro, y se recoge la respuesta del mismo en el osciloscopio. La respuesta se compara con la señal original, pudiendo observar así la rapidez y comportamiento general del electrómetro.



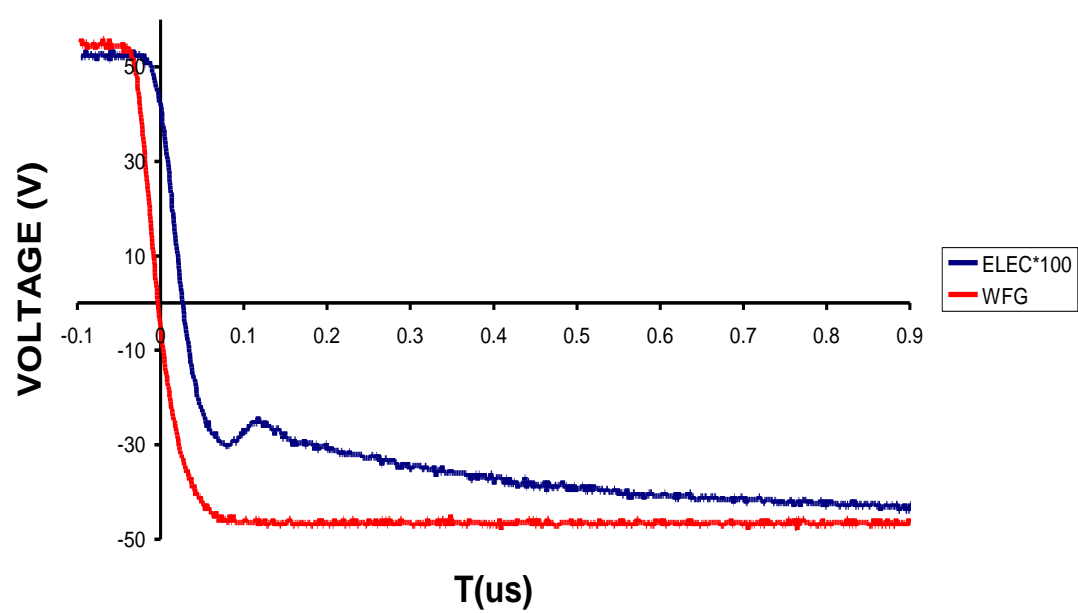
**Figura 5.5.8.** Ensayo de comportamiento del Electrómetro.

La rapidez del circuito queda plasmada en la gráfica mostrada en la figura 5.5.9 (Bocanegra). Se observa como la rapidez del sistema decae con la amplitud de la onda generada por el generador, y también se observa el desfase entre dicha señal y la señal de respuesta de electrómetro. El desfase no representa un problema en tanto en cuanto podemos caracterizarlo y medirlo mediante este experimento, por lo que posteriormente se debe restar a los datos de tiempo de vuelo obtenidos, el valor de este desfase.

ELECTROMETER BEHAVIOR -1

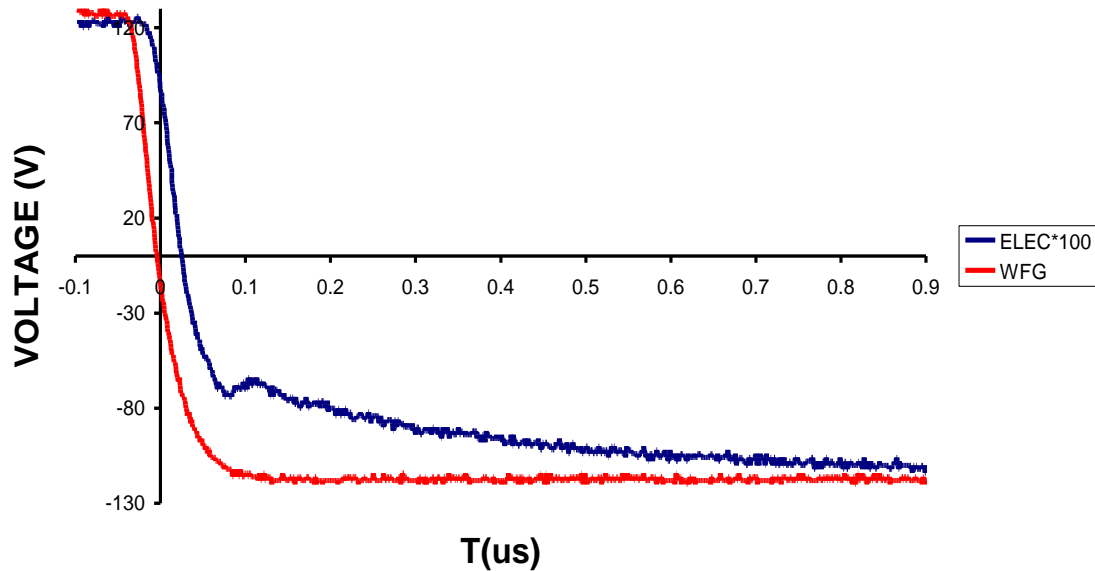


ELECTROMETER BEHAVIOR -2





### ELECTROMETER BEHAVIOR -3



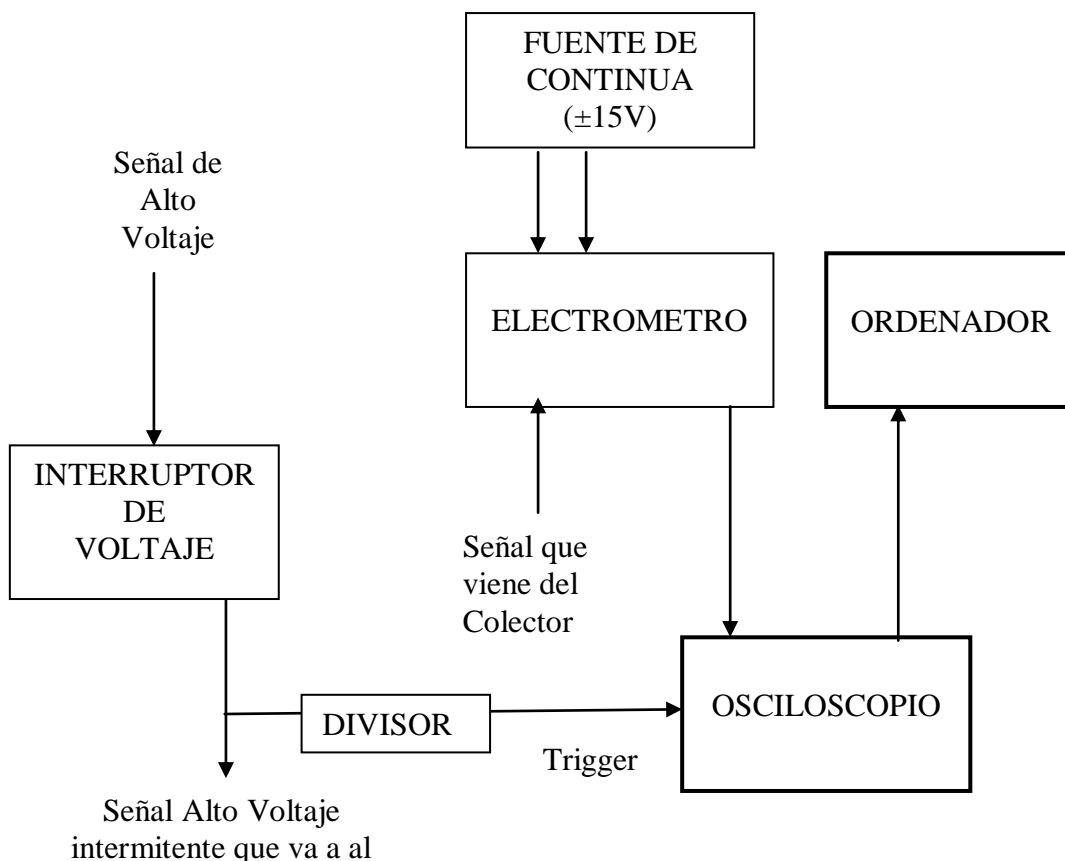
**Figura 5.5.9a, 5.5.9b y 5.5.9c.** Comportamiento del Electrómetro frente a diferentes amplitudes de entrada, que representan 3.5 $\mu$ A, 100 $\mu$ A y 240 $\mu$ A respectivamente.

La señal de respuesta recupera casi el 90% de la de entrada en 68 nanosegundos, y el 100% para 700 nanosegundos. Son valores para la primera de las gráficas, y representan una rapidez considerable.

Si tenemos en cuenta además, como se observa en el resto de los gráficos, que la rapidez empeora al aumentar la amplitud de la señal de entrada, y que los datos de la primera gráfica, están tomados con una señal de entrada con una amplitud que raras veces alcanzaremos, podemos decir el sistema está dotado de una rapidez adecuada para el tipo de experimentación que se quiere llevar a cabo.

## 5.6 Sistema de tratamiento de datos: osciloscopio e informática

La señal de respuesta que origina el electrómetro, se lleva al Osciloscopio para su visualización, y de ahí al ordenador para su tratamiento mediante un programa informático comercial.



**Figura 5.6.1.** Sistema de tratamiento de datos

El Osciloscopio dispara su sistema de captación de datos a partir de la señal de alto voltaje del interruptor. Cuando este hace caer el voltaje, que se lleva a la punta del capilar, también se comunica a través de un divisor resistivo con el Osciloscopio para su visualización.

En el Osciloscopio se aprecia la señal del electrómetro y la señal de caída de voltaje. Lo más interesante es promediar la señal que se recibe, haciendo la media con varias señales sucesivas recibidas, de forma que se elimina el ruido.

El modelo de osciloscopio utilizado es un TDS 210 de la marca TEKTRONIK, con capacidad de resolución de 60MHz, lo que equivale a una rapidez de 16.7 nanosegundos. Es un modelo de gran precisión, y fue adquirido a la mencionada compañía por valor de 1200 dólares.

La señal visualizada en el Osciloscopio, y promediada convenientemente, se lleva al ordenador. Con un programa comercial de la marca TEKTRONIK y llamado *Wave Star for Oscilloscopes*, se almacena la información en forma de datos fácilmente tratables en una hoja de cálculo tradicional (Excel, por ejemplo).

## 5.7 Cálculo parámetros propulsivos

Una vez descritos los elementos de la instalación y su funcionamiento, se procede a explicar los parámetros propulsivos principales en propulsión eléctrica, y como pueden ser obtenidos a partir de la experimentación.

La distribución de tiempo de vuelo (TOF) como curva de corriente en función del tiempo  $I(t)$  (ecuación 5.1), contiene en si misma la distribución de carga masa  $q/m$ . Esta relación es probablemente el parámetro más importante en propulsión eléctrica, y ha sido convenientemente explicada.

Esta distribución de corriente, al ser tratada convenientemente, permite obtener una gran variedad de variables interesantes para la propulsión, como el flujo másico, el empuje, el impulso específico, el rendimiento propulsivo, etc.

### Flujo másico ( $\dot{m}$ ) y Empuje ( $T$ ):

Considerando un grupo de partículas con un tiempo de llegada comprendido entre el intervalo  $[t_0, t_0+\delta t]$ , la corriente asociada a dicha fracción del spray sería:

$$\delta I = \frac{dI(t)}{dt} \delta t \quad (5.7.1)$$

donde  $I(t)$  se conoce a partir de la medida del tiempo de vuelo (TOF), se puede calcular el correspondiente flujo másico multiplicando la fracción de corriente por la relación masa/carga:

$$\delta \dot{m} = -\frac{m}{q} \delta I = -\frac{2V}{L^2} t^2 \delta I \quad (5.7.2)$$

La correspondiente fracción de empuje surge de multiplicar el flujo másico por la velocidad:

$$\delta T = -\delta \dot{m} u = -\frac{2V}{L} t \delta I \quad (5.7.3)$$

La integración de las dos expresiones anteriores, extendiendo los límites de integración desde  $t = 0$  hasta  $t = \infty$  nos permite conocer el valor total de dichos parámetros asociados a todo el spray:

$$\dot{m} = \rho Q = -\frac{2V}{L^2} \int \frac{dI}{dt} t^2 dt \quad (5.7.4)$$

$$T = -\frac{2V}{L} \int \frac{dI}{dt} t dt \quad (5.7.5)$$

Si bien resulta más apropiado escribir dichas expresiones en términos de la función registrada  $I(t)$ , más que en términos de su derivada:

$$\dot{m} = \frac{2V}{L^2} \int I(t) 2t dt \quad (5.7.6)$$

$$T = \frac{2V}{L} \int I(t) dt \quad (5.7.7)$$

donde los límites de integración siguen estando comprendidos entre  $t = 0$  y  $t = \infty$ .

**Impulso Específico ( $I_{sp}$ ):**

La tercera variable propulsiva de interés es el impulso específico, que mide el grado de optimización del combustible, al ser definido mediante el cociente del empuje generado por el propelente y el flujo másico necesario. Se introduce el término de la gravedad por convenio, midiéndose así en segundos. En la práctica representa la velocidad de eyección del material expulsado, dividido por la aceleración de la gravedad.

$$I_{sp} = \frac{T}{g\dot{m}} = \frac{u}{g} \quad (5.7.8)$$

Resulta interesante expresar la velocidad de eyección de las partículas emitidas en función de las variables ya caracterizadas en la página anterior, como son el flujo másico y el empuje, resultando:

$$u = \frac{T}{\dot{m}} \quad (5.7.9)$$

Para poder ahora expresar el impulso específico a partir de la distribución de intensidad recogida por el sistema, que es la variable que medimos:

$$I_{sp} = \frac{L}{g} \frac{\int I(t) dt}{\int I(t) 2t dt} \quad (5.7.10)$$

**Rendimiento propulsivo ( $\eta_p$ ):**

Descrito anteriormente en la sección 4.2, la ecuación 4.2.1 puede ser expresada en función de las variables registradas:

$$\eta_p = \frac{T^2}{2\dot{m}V_{ap}I} = \frac{1}{2I} \frac{\left(\int I(t) dt\right)^2}{\int I(t)t dt} \quad (5.7.11)$$

Siendo  $I(t)$  la distribución de corriente del electrospray, que es la variable medida. Donde al utilizar en la expresión  $V_{ap}$  (potencial aplicado) en lugar de  $V_{ac}$  (potencial de aceleración), se considera incluido el efecto del rendimiento eléctrico.





## 6. Resultados Experimentales

La hipótesis de partida es que al usar líquidos con conductividades mayores que las que se han usado tradicionalmente se alcanzaran emisiones iónicas más abundantes. El hecho de calentar el líquido permitiría aumentar todavía más la conductividad, hasta llegar eventualmente a condiciones en las que la emisión coloidal dejara de ser dominante y pudiera llegar a desaparecer.

Los líquidos propuestos como propulsantes son la familia de los líquidos iónicos. Dichas sustancias son sales en estado líquido a temperatura ambiente cuyas principales características son la elevada conductividad a temperatura ambiente (en torno a 1 S/m), y que tienen volatilidad nula. Particularmente interesante, es que su volatilidad sigue siendo nula a temperaturas bastante por encima de los 100°C, región en la que las conductividades esperadas exceden los 10 S/m. Valores tan elevados de conductividad proporcionarían emisiones iónicas considerables, por lo que se espera encontrar condiciones en las que la emisión se realiza de forma pura, sin presencia de gotas.

Si este hecho fuera posible, debido al amplio rango de posibles combinaciones de aniones y cationes que presentan estas sustancias, así como la rápida velocidad con la que están siendo sintetizados por laboratorios comerciales, se convertirían en una fuente iónica de importante potencial. El amplio rango de masas que cubren, permitiría diseñar sistemas de propulsión eléctrica con el propulsante óptimo para cada misión.

El estudio de estos líquidos también será de interés para la propulsión coloidal, ya que permiten conductivizar otras sustancias al mezclarse con ellas en pequeñas cantidades, permitiendo así utilizar disolventes nuevos. Pequeños añadidos de un líquido iónico a otras sustancias, permitirían producir electrosprays en régimen también coloidal, pudiendo utilizarse para relaciones masa / carga elevadas. Aunque dichas relaciones ya han sido cubiertas con otras sustancias (formamida, glicerina, etc.) esta nueva formula permitiría rangos de caudales y rendimientos no alcanzados en la actualidad.

Se usarán en este estudio líquidos iónicos comerciales sintetizados en laboratorios de EEUU, proporcionados en algunos casos por la empresa Busek a través de su contrato con la NASA y la universidad de Yale, y en otras ocasiones se recurrirá directamente a los propios laboratorios.

En una primera fase (véase figura 4.1.2) se pretende emitir iones con masas de hasta  $10^3$  Dalton, y si esta fase fuera satisfactoria se contactaría con laboratorio químicos para sintetizar líquidos más pesados con las características deseadas vistas en la primera fase.

## **6.1 Líquidos iónicos usados y constantes físicas**

La familia de los líquidos iónicos está siendo utilizada en gran cantidad de aplicaciones últimamente, por lo que es fácil encontrar abundante literatura al respecto.

A continuación se adjunta una relación con los aniones y cationes de los principales líquidos a estudiar (ver tabla 6.1.1), recopilados por Juan Fernández de la Mora en el momento de lanzamiento del estudio. Se presentan con su masa en unidades de masa atómica (*u.m.a.*), que es un parámetro importante en este estudio. Estos son iones que se pretenden utilizar para cubrir el mencionado rango en propulsión eléctrica. La viabilidad de los mismos para obtener electrosprays iónicos, así como sus rendimientos, empujes, y combinaciones entre sí en forma de dímeros, trímeros, etc. serán considerados a lo largo del presente trabajo.

Los iones  $\text{AuBr}_4^-$  y  $\text{AuI}_4^-$ , con masas respectivas de 516.6uma y 704.6uma, son relativamente comunes en sales inorgánicas tales como  $\text{KI}_4\text{Au}$ , y han sido incluidos en la tabla como *hipotéticos* porque las correspondientes sales de dialkylimidazolium no han sido sintetizadas todavía y su estabilidad química es todavía desconocida. El anión más pesado (de masa no hipotética) que se incluye en la tabla es el  $\text{CB}_{11}\text{H}_6\text{Br}_6^-$  con 616.4 uma, y está basado en brominación del ion carborano  $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}^-$ . Otros líquidos de interés no contenidos en la tabla y de reciente estudio en otros trabajos recientes son las sales de oro y  $\text{FeBr}_4$ , (Castro 2007).

El coeficiente de viscosidad para los líquidos iónicos con largas cadenas puede que sea mayor que en aquellos donde no existen tales cadenas. La viscosidad se sabe que afecta haciendo disminuir la relación  $q/m$  en el régimen de emisión coloidal (sólo gotas), haciendo aumentar el tamaño de las mismas. Sin embargo, su comportamiento en el hipotético régimen puramente iónico podría ser favorable si hiciera disminuir la emisión de gotas, lo cual se mirará experimentalmente, ya que no existen referencias al respecto.

El aumento de la viscosidad tendría también como consecuencia indirecta una disminución de la conductividad eléctrica del líquido, haciendo más difícil alcanzar el régimen puramente iónico.

Nombre del ion	Fórmula	Masa(uma)	Ref.
1-Etil-3-Metil imidazolium	EMIm <sup>+</sup>	111.2	Wilkes 1992
1-propil-3-Metil imidazolium	PMIm <sup>+</sup>	125.2	Ngo 2000
1-butil-3-Metil imidazolium	BMIm <sup>+</sup>	139.3	Suarez 1998
1-octil-3-Metil imidazolium	OMIm <sup>+</sup>	195.3	Larsen 2000
1-dodecil-3-Metil imidazolium	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> MIm <sup>+</sup>	251.4	Gordon 1998
1-tetradecil-3-Metil imidazolium	C <sub>14</sub> H <sub>29</sub> MIm <sup>+</sup>	279.5	Gordon 1998
1-hexadecil-3-Metil imidazolium	C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> MIm <sup>+</sup>	307.5	Gordon 1998
1-octadecil-3-Metil imidazolium	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub> MIm <sup>+</sup>	335.6	Gordon 1998
1-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> -3-Metil imidazolium	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> F <sub>13</sub> MIm <sup>+</sup>	429.2	Merrigan 2000
1-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>6</sub> F <sub>13</sub> -3-Butil imidazolium	C <sub>8</sub> H <sub>4</sub> F <sub>13</sub> Blm <sup>+</sup>	471.3	Merrigan 2000
1-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> -3-Metil imidazolium	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> F <sub>17</sub> MIm <sup>+</sup>	529.2	Merrigan 2000
1-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>8</sub> F <sub>17</sub> -3-Butil imidazolium	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> F <sub>17</sub> Blm <sup>+</sup>	571.3	Merrigan 2000
1-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -C <sub>8</sub> I <sub>17</sub> -3-Butil imidazolium	C <sub>10</sub> H <sub>4</sub> I <sub>17</sub> Blm <sup>+</sup>	2405.7	hipotética
Tetrafluoroborato	BF <sub>4</sub> <sup>-</sup>	86.8	Wilkes 1992
Hexafluorofosfato	PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>	145	Fuller 1997
Trifluorometilsulfonato	CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	149	Bonhote 1996
Bis(trifluorometilsulfonil)imide	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	280.1	Bonhote 1996
Bis(perfluoroetilsulfonil)imide	(C <sub>2</sub> F <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	380.15	McEwen 1995
Tris(trifluorometilsulfonil)Metide	(CF <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sup>-</sup>	411.2	McEwen 1995
Tris(triiodometilsulfonil)Metide	(C <sub>2</sub> I <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> C <sup>-</sup>	1382.4	hipotética
Bis(periodoetilsulfonil)imide	(C <sub>2</sub> I <sub>5</sub> SO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> N <sup>-</sup>	1459.2	hipotética
Carborano	CB <sub>11</sub> H <sub>12</sub> <sup>-</sup>	143.2	Larsen 2000
Hexaclorocarborano	CB <sub>11</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> <sup>-</sup>	349.7	Larsen 2000
Hexabromocarborano	CB <sub>11</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>6</sub> <sup>-</sup>	616.4	Larsen 2000
Hexaiodocarborano	CB <sub>11</sub> H <sub>6</sub> I <sub>6</sub> <sup>-</sup>	898.4	hipotética
Tetracloroaureato	AuCl <sub>4</sub> <sup>-</sup>	338.8	Hasan 1999
Tetrabromoaureato	AuBr <sub>4</sub> <sup>-</sup>	516.6	hipotética
Tetraiodoaureato	AuI <sub>4</sub> <sup>-</sup>	704.6	hipotética

**Tabla 6.1.1.** Masas de aniones y cationes de los principales líquidos iónicos, recopiladas por Fernández de la Mora.

En la siguiente tabla se han reunido algunas de las constantes físicas más relevantes de los líquidos que han sido utilizados en este estudio. Todos aquellos que figuran en negrita, han sido ensayados en este trabajo.

<i>Líquido</i>	$\gamma$ [dyn/cm]	$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	$\mu$ [cP]	$K$ [S/m]	$T_{fus}$ [°C]	$m^+$ [uma]	$m^-$ [uma]	<i>Ref.</i>
PMP-Im		1.44 <sup>d</sup>				100.23	280.1	
<b>EMI-BF<sub>4</sub></b>	52 (24°C) <sup>a</sup>	1.24	38	1.4	15	111.2	86.8	Hagiwara
EMI-TfO	36 (22°C) <sup>a</sup>	1.38	45	0.86		111.2	149	Hagiwara
<b>EMI-Im</b>	34.908 <sup>a</sup>	1.52	34 <sup>b</sup>	0.88		111.2	280.1	Hagiwara
<b>EMI-Beti</b>	31.183 <sup>a</sup>	1.6 <sup>a</sup>	61	0.34		111.2	380.15	Ohno
<b>EMI-Methide</b>	32.419 <sup>a</sup>	1.496 <sup>a</sup>	195 <sup>c</sup>	0.13		111.2	411.2	Hagiwara
EMI-HB		1.45	105	0.27	líq.	111.2	213	Bonhote
EMI-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub>					28	111.2	299	Hagiwara
BMI-Im			52	0.39		139.27	280.1	Hagiwara
BMI-C <sub>4</sub> F <sub>9</sub> SO <sub>3</sub>		1.473	373	0.045	20	139.27	299	Hagiwara
<b>BMI-Beti</b>	27.618 <sup>a</sup>	1.425 <sup>a</sup>				139.27	380.15	
DMPI-Im		1.47 <sup>d</sup>	60	0.252		139.27	280.1	Hagiwara
<b>DMPI-Beti</b>	29.723 <sup>a</sup>	1.506 <sup>a</sup>				139.27	380.15	Ohno
<b>DMPI-Methide</b>	37.828 <sup>a</sup>	1.55 <sup>a</sup>	726 <sup>c</sup>	0.046		139.27	411.2	Hagiwara
BMP-Im		1.4 <sup>d</sup>				162.3	280.1	
MeCF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> I-Im		1.656	248	0.098	<-30		280.1	Bonhote
(C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> I-Im		1.85			-62		280.1	Singh R.P.
<b>Cyphos TfO<sub>2</sub>N</b>	27.371 <sup>a</sup>	1.021 <sup>a</sup>			-76	483	312	
<b>Cyphos (CN)<sub>2</sub>N</b>	29.235 <sup>a</sup>	0.987 <sup>a</sup>				483		

**Tabla 6.1.2.** Constantes físicas de los líquidos iónicos a estudio.

### Cationes:

EMI = 1-ethyl-3-methylimidazolium

DMPI = 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium

BMI = 1-butyl-3-methylimidazolium

PMP = 1-N-propyl-3-methylpyridinium

BMP = 1-N-butyl-3-methylpyridinium

Cyphos = trihexyltetradecylphosphonium

### Aniones:

Im =  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  = bis(trifluoromethylsulfonyl)imide

Beti =  $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  = bis(perfluoroethylsulfonyl)imide

Methide =  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$  = tris(trifluoromethylsulfonyl)methide

HB = heptafluorobutanoate

TfO =  $\text{CF}_3\text{SO}_2^-$

<sup>a</sup> Valores calculados experimentalmente a partir de la medición del ángulo de mojado en tubo capilar (ver anexo).

<sup>b</sup> Valor publicado por Bonhote. Existe un valor alternativo de 28 cP a 26 °C publicado por McEwen *et ál.* 1999.

<sup>c</sup> EMIME posee una viscosidad a temperatura ambiente de 195 cP, mientras que el DMPIME salta a 726 cP a la misma temperatura. Comunicación particular mantenida con V. Koch, Covalent (2/Sep/2003)

<sup>c</sup> Página web de Covalent.

Si bien los anteriores líquidos son fácilmente adquiribles a varios laboratorios, existen otras sustancias patentadas propias de cada compañía, tal es el caso de los que se adjuntan a continuación (procedentes de los laboratorios Merck), de los cuales, de nuevo aquellos que se presentan en negrita (líquido 4) han sido probados experimentalmente en este trabajo.

**Líquidos iónicos de los laboratorios Merck:**

Líquido	$\gamma$ [dyn/cm]	$\rho$ [g/ cm <sup>3</sup> ]	$\mu$ [cP]	T <sub>fus</sub> [°C]	m <sup>+</sup> [uma]	m <sup>-</sup> [uma]	Merck #
1		0.89	5549	-71	483.86	289.41	490007
2		1.07	401.4	-50	483.86	280.15	490008
3		0.89	5549	-71	483.86	445.01	490002
4	33.307 <sup>a</sup>	1.59	88.4	-50	153.24	445.01	490000
5		0.88		-9	483.86	171.26	490006
6					153.24	745.05	490083

**Tabla 6.1.3.** Líquidos iónicos sintetizados por laboratorios Merck.

- (1) Trihexyl-tetradecyl-phosphonium; bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinate;
- (2) Trihexyl-tetradecyl-phosphonium; bis(trifluoromethylsulfonyl)imide;
- (3) Trihexyl-tetradecyl-phosphonium;tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate;
- (4) 1-Methyl-3-pentyl-3H-imidazol-1-ium;**  
**tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate;**
- (5) Decanoatetrihexyl-tetradecyl-phosphonium;
- (6) 3-Methyl-1-pentyl-3-imidazolium tris(nonafluorobutyl)trifluorophosphate

## 6.2 Ensayos y parámetros propulsivos

En total han sido diez los líquidos estudiados en este trabajo de tesis. En las hojas siguientes se pueden observar las gráficas de los experimentos *Time Of Flight* realizadas a varias temperaturas. La forma general de proceder consiste en estudiar el líquido a temperatura ambiente entre su caudal mínimo y máximo, y repetir el experimento sistemáticamente a temperaturas cada vez mas elevadas. Algunos líquidos incluyen además el modo de funcionamiento negativo.

Se observa que los líquidos con conductividades elevadas presentan emisiones iónicas considerables a temperatura ambiente y en particular, el EMI-BF<sub>4</sub> tiene la particularidad de conseguir un régimen iónico puro (ausencia de gotas) a 25°C. A medida que estudiamos líquidos menos conductores se necesita elevar más la temperatura para observar iones y más todavía para que desaparezcan todas las gotas.

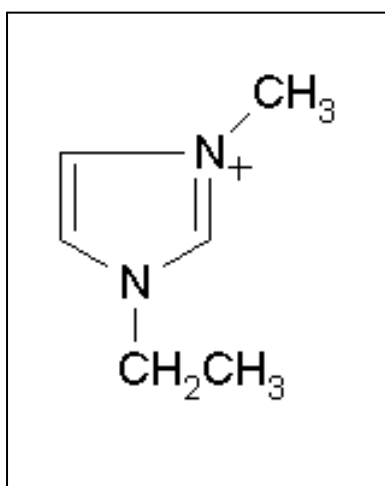
Se presentan también los parámetros propulsivos calculados según la sección 5.7. Se puede observar como el rendimiento se eleva para aquellas emisiones en las que la distribución de masas de las partículas es mas estrecha, y como descende para los regímenes mixtos (iones + gotas). Las emisiones coloidales (gotas) sin iones, presentan un elevado rendimiento y empujes muy elevados, sin embargo su impulso específico es muy bajo, por lo que no los hace excesivamente buenos candidatos como propulsantes. Por el contrario las emisiones iónicas conservan los elevados rendimientos debidos a la monodispersidad de la emisión, y además tienen unos elevados impulsos específicos, ya que las partículas son emitidas con gran velocidad, los empujes alcanzados son también considerables, por lo que son ideales para la propulsión.



En las emisiones iónicas se pueden distinguir con claridad varios tipos de iones, cuyas masas corresponden al monómero y dímero y en ocasiones a trímero. Cada escalón observado corresponde normalmente a una de estas especies.

### 6.2.1 EMI-BF<sub>4</sub>

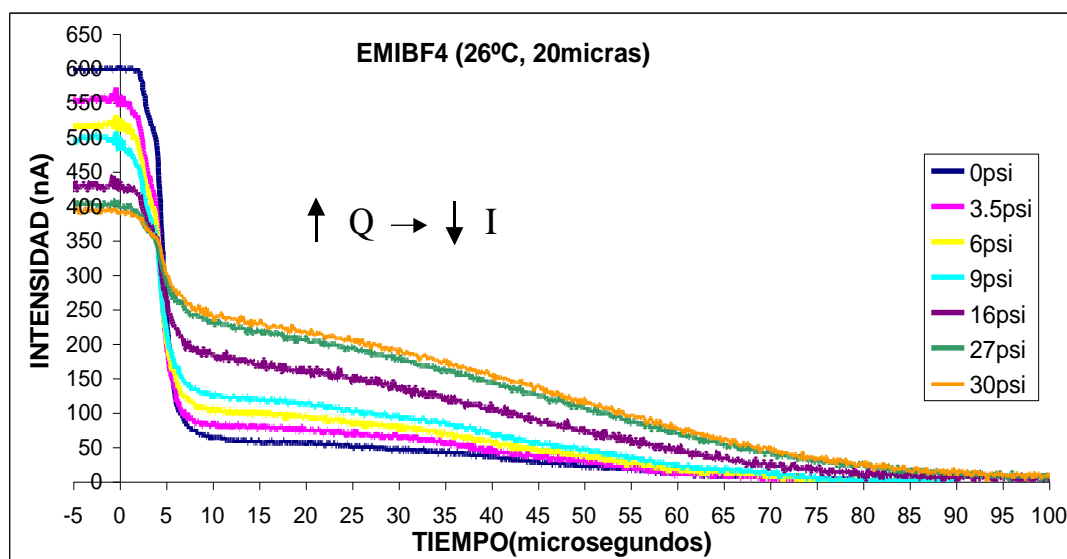
El *Tetrafluoroborato de 1-Etil-3-Metilimidazolio*, o EMI-BF<sub>4</sub>, es una de las sustancias más interesantes. Su elevada conductividad (respecto a mezclas tradicionales), elevado peso de sus iones y moderados voltajes de formación de electrospray lo hace a priori especialmente atractivo como primer candidato a estudio. En cuanto a su composición, el grupo tertafluororato con carga negativa, forma un compuesto iónico al emparejarse con el ion EMI<sup>+</sup> cuya estructura se ilustra en la figura 6.2.1.1.



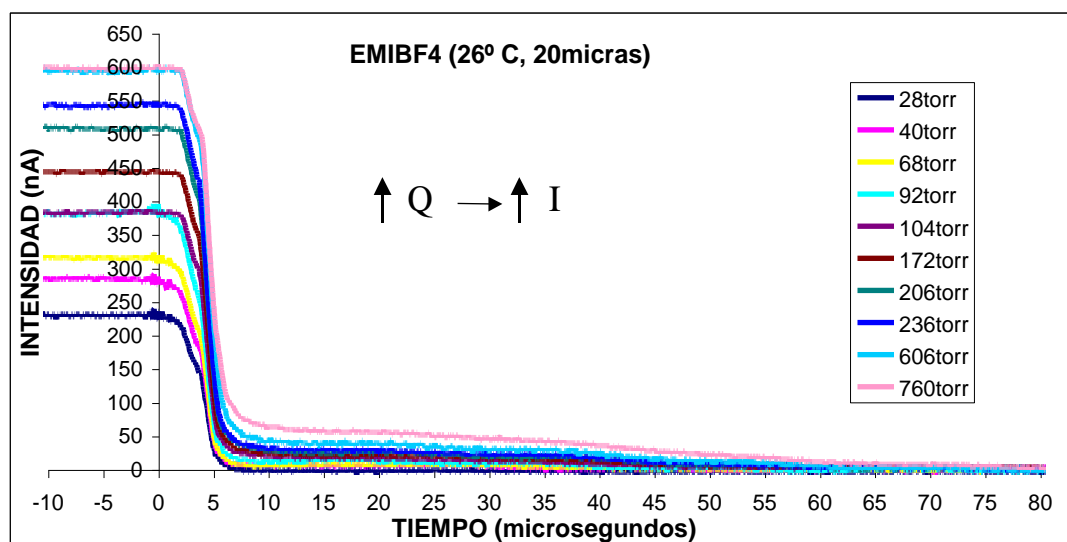
**Figura 6.2.1.1.** Composición del EMI<sup>+</sup>

Al igual que otros líquidos iónicos con anión inorgánico, el EMI-BF<sub>4</sub> es higroscópico, por lo que tiende a retener vapor de agua de la atmósfera. El problema que representa un líquido con cierto contenido de agua al someterlo a estudio, es que al formarse el electrospray en vacío, el agua se congela y termina obstruyendo la punta de la aguja capilar, inutilizando el experimento. Por ello, antes del estudio, se somete la muestra a un proceso de eliminación del vapor de agua disuelta, poniendo la superficie libre del líquido en contacto con un vacío, para que el agua se evapore.

Los primeros ensayos realizados con este compuesto se llevaron a cabo en la primera de las instalaciones descritas (figura 5.1.1), aquella cuya cámara de vacío es de menor tamaño. Las figuras 6.2.1.2 y 6.2.1.3 muestran una representación de estos primeros ensayos. Están tomados a un voltaje fijo de 1375 Voltios, medidos a la salida del interruptor con el divisor de tensión, con una distancia de vuelo de 12.3 cm, y con una transparencia de malla del colector del 31%. La aguja capilar tiene un diámetro interior de 20  $\mu\text{m}$  y el control del caudal se realiza por diferencia de presión aplicada al vial.



**Figura 6.2.1.2.** Electro spray de EMI-BF<sub>4</sub> a caudales altos.



**Figura 6.2.1.3.** Electro spray de EMI-BF<sub>4</sub> a caudales bajos, alcanzando emisión puramente iónica para mínimo caudal.

Se pueden observar de manera diferenciada dos tipos de escalones: un primer escalón de intensidad que cae a cero en torno a  $5\mu\text{s}$  y que corresponde a la emisión de iones, y un segundo y mucho escalón más largo, que decae lentamente a cero y que refleja la intensidad emitida de gotas de gran diversidad de tamaños.

A caudales elevados (gráfica 6.2.1.2) el régimen dominante es el coloidal, observándose un aumento de la intensidad debida a las gotas con el caudal, y un comportamiento inverso para los iones. Por el contrario, a bajos caudales (gráfica 6.2.1.3), el régimen iónico es dominante, y se observa como la mayor parte de la intensidad emitida es debida a la emisión de iones. La regulación de intensidad del electrospray es en este caso proporcional al caudal emitido tanto para el caso de las gotas como para los iones. Cuando el caudal alcanza valores muy bajos, la presencia de gotas se hace insignificante, llegando de forma sorprendente y por primera vez a un punto de emisión puramente iónica, donde la emisión de gotas se ve eliminada totalmente y el electrospray emite solamente iones. Estas gráficas representan las primeras mediciones del régimen iónico puro con electrosprays de líquidos iónicos.

Las implicaciones de tal régimen de emisión con elevada monodispersidad son considerables en propulsión eléctrica y otras aplicaciones, tal y como se ha descrito anteriormente, por lo que dichos resultados fueron publicados la revista *Journal of Applied Physics*. Vol.94, No 5, 3599-3605, Septiembre 2003, con el título de *Source of heavy molecular ions based on Taylor cones of ionic liquids operating in the pure ion evaporation regime*. Dicha publicación fue además revisada y citada por John B. Fenn, premio Nóbel de Química 2002 y seleccionada para la edición de Septiembre del *Virtual Journal of Nanoscale Science & Technology*. Los experimentos se corroboran con otras publicaciones posteriores, como Lozano 2003 o Chiu 2003 y 2005.

La resolución del experimento anterior con una distancia de vuelo de 12.3cm, nos permite no solamente confirmar la presencia de condiciones de emisión puramente iónica, sino inferir la masa del ion. Es también de destacar el hecho

de que en el escalón correspondiente a la emisión iónica, se observan dos pendientes diferenciadas, que se corresponden con dos tipos de iones. Si consideramos que estas dos pendientes corresponden a dos escalones diferentes, y por lo tanto a dos iones diferentes, con diferentes masas entre sí, y calculamos a la masa asociada a cada escalón mediante la ecuación de conservación de la energía, obtenemos valores muy aproximados a los que cabe esperar para las masas del monómero (ion solo) y del dímero.

El ion  $\text{EMI}^+$  (1-Etil-3-Metil-imidazolium) tiene una fórmula molecular de  $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{N}_2$  lo que se corresponde con una masa de 111.07768uma. El Tetrafluoroborato tiene una masa de 86.8046128uma. Esto nos permite calcular las masas de los posibles iones emitidos en forma de monómero, dímero, trímero, etc:

	<b>Fórmula Molecular</b>	<b>Masa</b>
<b>MONÓMERO</b>	$\text{EMI}^+$	111.07768uma
<b>DÍMERO</b>	$(\text{EMI-BF}_4) \text{EMI}$	308.9599728uma
<b>TRÍMERO</b>	$(\text{EMI-BF}_4)_2 \text{EMI}$	506.8422656uma

**Tabla 6.2.1.1.** Masas teóricas de los diferentes iones del  $\text{EMI-BF}_4$  (monómero, dímero y trímero).

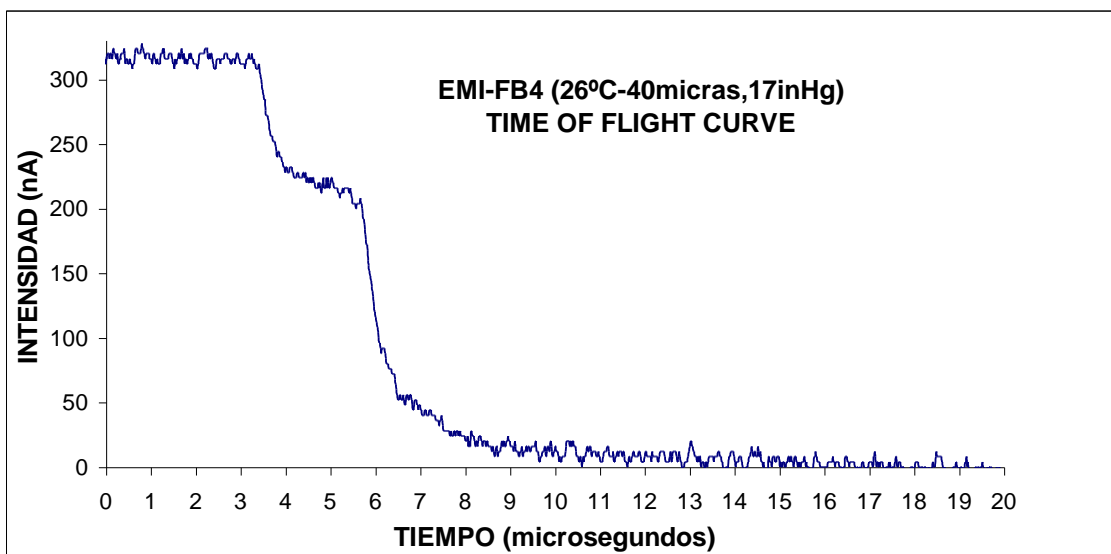
Está claro que el primer escalón iónico corresponde al monómero y el segundo al dímero, ya que al calcular las masas medias asociadas, estas coinciden con los valores teóricos presentados en la tabla anterior. Dicha coincidencia se realiza con un cierto error, ya que el escalón no está perfectamente definido, y lo que se ve es simplemente un cambio de pendiente, que aunque es lo suficientemente significativo como para afirmar que cambia la masa de la partícula, no se encuentra una superficie lo suficientemente plana como para determinar el origen del segundo escalón (que es también el final del primero).

Este hecho puede ser debido a varios fenómenos: en primer lugar, que a pesar de haber aumentado la resolución, ésta no sea todavía suficiente, en segundo

lugar que los iones emitidos se encuentren con diferentes energías, es decir, que el escalón no sea lo suficientemente plano debido a que no todos los monómeros emitidos tengan la misma energía, y como consecuencia tengan tiempos de vuelo ligeramente diferentes, cubriendo un espectro finito que enganche con el principio del escalón del dímero.

De cualquier manera, intentamos repetir el experimento mejorando la resolución. La gráfica 6.2.1.4 muestra la distribución de intensidad obtenida con la distancia máxima entre electrodos que permite la cámara (18.28cm), además cambiamos la resistencia del electrómetro de 100K $\Omega$  a 20K $\Omega$ , para disminuir todavía más el tiempo de respuesta, y se utiliza una aguja de 40micras, que permita operar con voltajes más altos. El inconveniente que presenta esta situación de operación, es que el spray se abre demasiado y la corriente que se recoge no es la total emitida, pero nos sirve para confirmar la idea de los iones emitidos, así como para calcular con más precisión su masa.

Colocar una resistencia de 20K $\Omega$  en lugar de una 100K $\Omega$  en el electrómetro permite mejorar todavía algo la resolución del electrómetro, pero es el hecho de aumentar la distancia de vuelo a más de 18cm lo que hace ganar en resolución considerablemente. No sólo se ven con claridad dos escalones diferenciados que efectivamente corresponden al monómero y al dímero, sino que además se advierte un tercer escalón, que corresponde al trímero, aparte de una pequeña fracción de gotas.



**Figura 6.2.1.4.** EMI-BF4 con distancia de vuelo de 18.28cm, capilar de 40μm y electrómetro de 20K.

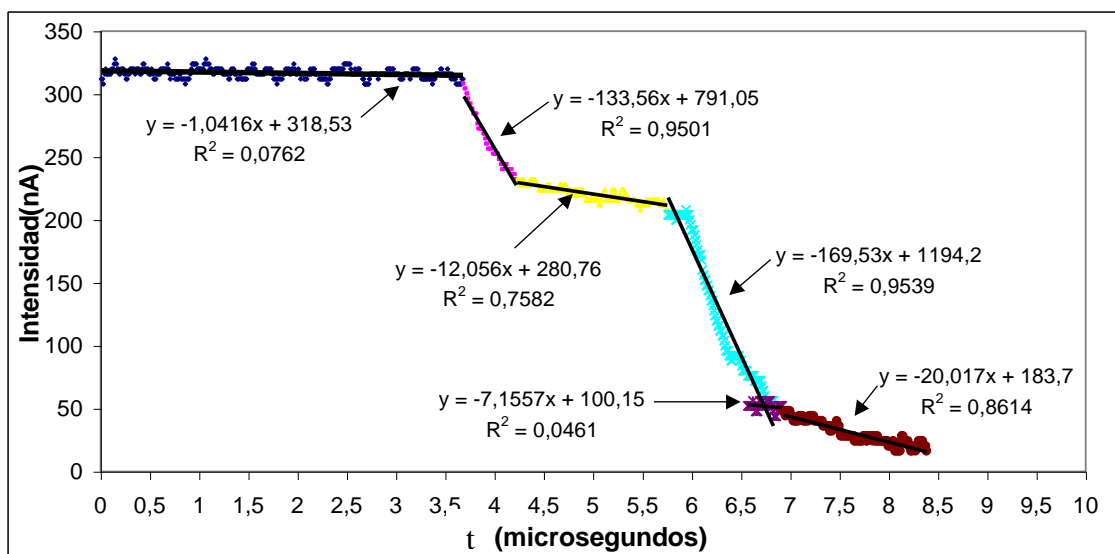
Aunque es inicialmente posible especular con la posibilidad de que la pendiente de los escalones sea debida a la emisión de un mismo ión desde varios puntos y consecuentemente con diferente energía, experimentos posteriores que se muestran en apartados siguientes demuestran que la dispersión de energías mostrada es debida a la dispersión angular, originando un espectro con leves diferencias de tiempos de vuelo para una misma masa. Mirando a la gráfica se puede asociar el principio y final de cada pendiente con su correspondiente intensidad, sobre esos valores se hace la media, y se busca en la gráfica el tiempo correspondiente a dicha intensidad. Dicho valor es el tiempo medio de vuelo asociado a cada ion. Haciendo esto se obtienen los siguientes valores:

$$t_{\text{MONÓMERO}} = 3.57 \text{ microsegundos}$$

$$t_{\text{DÍMERO}} = 5.96 \text{ microsegundos}$$

$$t_{\text{TRÍMERO}} = 7.515 \text{ microsegundos}$$

La gráfica 6.2.1.5 da una idea más precisa de los 3 escalones asociados a las 3 masas características, y se pueden ver los puntos que se toman como origen y fin de cada escalón.



**Figura 6.2.1.5.** Pendientes asociadas a cada escalón.

Con estos valores se puede calcular la masa media rescribiendo la ecuación 5.5 que viene de la conservación energía, y comprobar que coincide (con pequeñas diferencias) con la esperada según la tabla 6.2.1.1

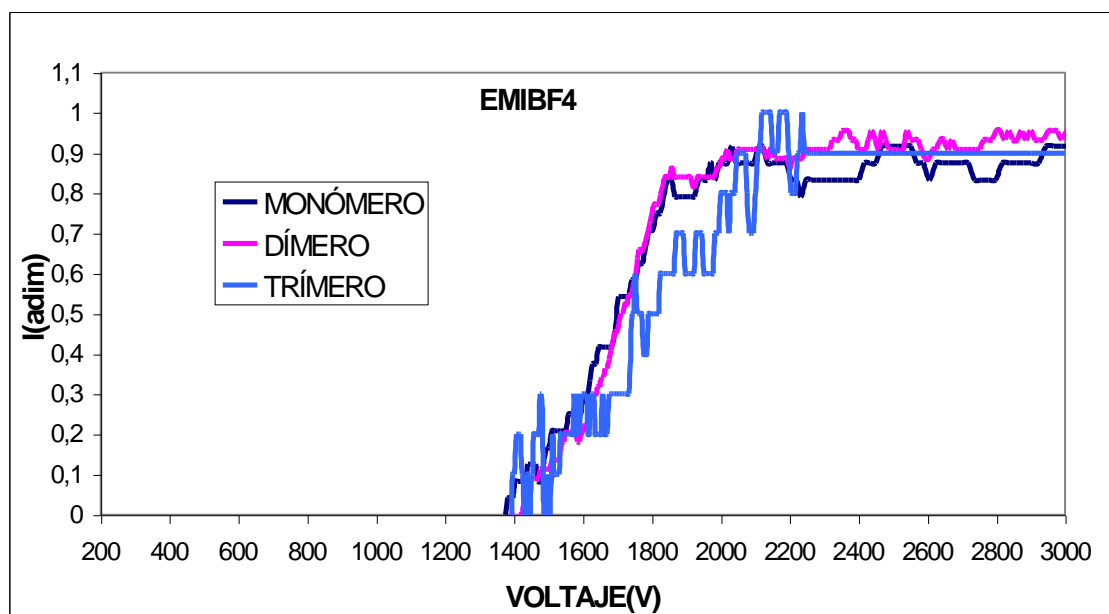
$$m = 2qV\left(\frac{t}{L}\right)^2 \quad (6.2.1.1)$$

Si sustituimos  $q$  por la carga en unidades elementales, y  $V$  por el voltaje de aceleración,  $t$  por el tiempo de vuelo y  $L$  por la longitud, obtenemos las masas del monómero, dímero y trímero con un cierto error. Es importante notar que el voltaje de aceleración (o energía por unidad de carga de la partícula) no coincide exactamente con el voltaje aplicado, debido fundamentalmente a irreversibilidades en la formación del electrospray y pérdidas del sistema. El cálculo del potencial de aceleración se determina mediante el experimento denominado Potencial de Parada (o *Stopping Potential*) cuya técnica se describe en Anexo C, y que consiste en hacer frenar las partículas emitidas del electrospray con un campo eléctrico exterior para determinar la energía de cada una de ellas. Como primera aproximación, y adelantándonos a experimentos posteriores donde se usa dicha técnica de medida, podemos realizar un cálculo estimativo de las masas suponiendo que el voltaje de aceleración puede ser en torno al 80% del aplicado, contabilizando en el 20% restante las pérdidas

asociadas entre la fuente de alimentación y la salida del interruptor (voltaje aplicado al capilar), además de las posibles irreversibilidades en la formación del cono y chorro. De esta manera y partiendo un voltaje de entrada al interruptor de 2000 voltios, estimamos 1600 voltios de potencial de aceleración.

Con este potencial de aceleración estimado, y los tiempos medios de vuelo calculados, se pueden obtener las masas de los mencionados iones. El resultando refleja una variación del entorno del 5% de diferencia sobre las masas teóricas de la tabla 6.2.1.1.

Es importante insistir en que las pendientes no verticales de cada tipo de ion reflejan bien una carencia de resolución o bien una cierta dispersidad de energías para iones de la misma masa. Aunque el estudio de la dispersidad energética se aborda con mayor rigor y resolución al final de este capítulo, se pueden avanzar ciertos aspectos a partir de los resultados hasta ahora presentados. Si representamos la intensidad normalizada de cada uno de los tres escalones asociados a los tres iones frente al voltaje definido por la ecuación (6.2.1.1), obtenemos un resultado como el de la figura 6.2.1.6, que nos permite observar la disparidad de energía asociada a cada partícula del mismo tipo.



**Figura 6.2.1.6.** Distribución de energías asociadas a iones de la misma masa.



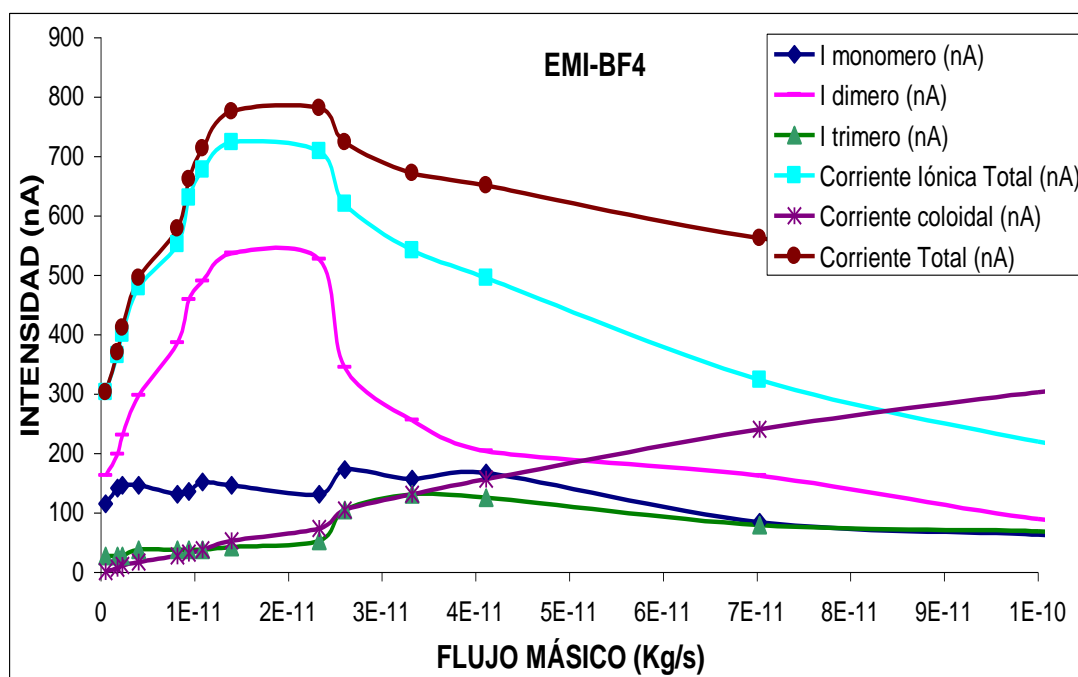
Las gráficas de monómero y del dímero, que son las que menos ruido tienen, presentan una disparidad en el voltaje asociado que va desde los 1400Voltios hasta los 1850Voltios aproximadamente.

Este experimento con capilar de 40micras, situando el colector a la distancia máxima y poniendo un electrómetro de mayor resolución, nos ha permitido confirmar la idea que teníamos de que las diferencias de pendientes observadas en el primer experimento correspondían con el monómero, dímero y trímero. Confirmada dicha idea, es interesante retomar los datos del primer experimento (capilar de 20 micras y distancia de vuelo de 12.3cm) presentado en las gráficas 6.2.1.2 y 6.2.1.3 y estudiar ahora las corrientes iónicas asociadas a cada ion y gotas en función del caudal y del campo eléctrico aplicado. Para ello, la tabla 6.2.1.2 presenta los valores numéricos contenidos en dichas gráficas corregidos con la transparencia de la malla del colector.

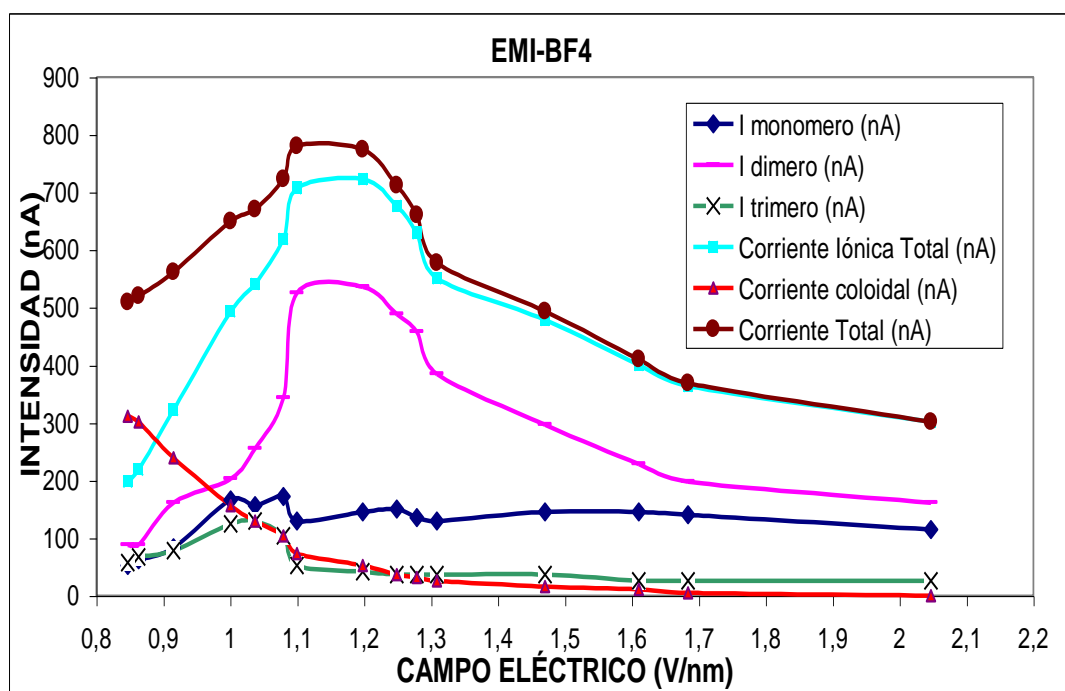
<b>P</b> <b>[Torr]</b>	<b>m'</b> <b>[10<sup>-12</sup> Kg/s]</b>	<b><i>I</i><sub>monómero</sub></b> <b>[nA]</b> <b>EMI<sup>+</sup></b>	<b><i>I</i><sub>dímero</sub></b> <b>[nA]</b> <b>EMIBF<sub>4</sub>EMI<sup>+</sup></b>	<b><i>I</i><sub>trímero</sub></b> <b>[nA]</b> <b>(EMIBF<sub>4</sub>)<sub>2</sub>EMI<sup>+</sup></b>	<b><i>I</i><sub>g</sub></b> <b>[nA]</b>	<b>V<sub>ap</sub></b> <b>[V]</b>	<b>V<sub>ac</sub></b> <b>[V]</b>
28	0.561926	88	124	20	0	1375	1100
40	1.81104	108	152	20	4	1375	1100
68	2.36562	112	176	20	8	1375	1100
104	4.08354	112	228	28	12	1375	1100
172	8.22049	100	296	28	20	1375	1100
206	9.43007	104	352	28	24	1375	1100
236	10.9038	116	376	28	28	1375	1100
606	13.9912	112	412	32	40	1375	1100
760	23.3442	100	404	40	56	1375	1100
941	26.0863	132	264	80	80	1375	1100
1070	33.2497	120	196	100	100	1375	1100
1225	41.1585	128	156	96	120	1375	1100
1587	70.3312	64	124	60	184	1375	1100
2155	100.063	48	68	52	232	1375	1100
2310	111.770	40	68	44	240	1375	1100

**Tabla 6.2.1.2.** Valores corregidos de las gráficas 6.2.1.2 y 6.2.1.3 con la transparencia de la malla del colector.

El campo eléctrico aplicado se calcula siguiendo la ecuación 2.3.13, sin más que expresar el caudal en función del flujo másico a través de la densidad.



**Figura 6.2.1.7.** Evolución de las corrientes en función del flujo másico.

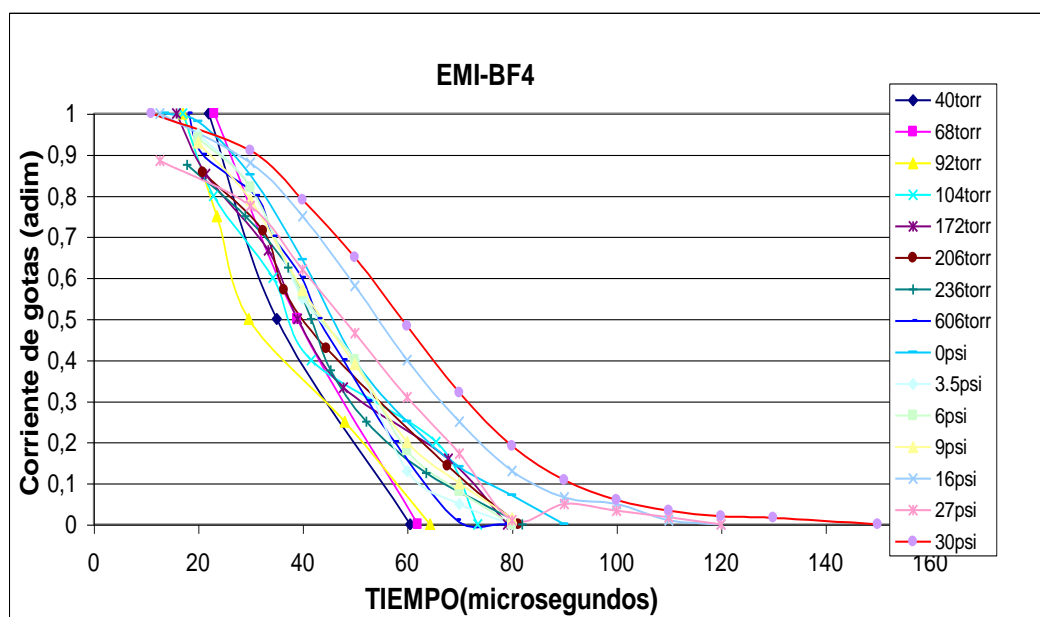


**Figura 6.2.1.8.** Evolución de las corrientes en función del campo eléctrico por unidad de longitud.

La emisión del ion EMI en su forma fundamental (monómero) permanece más o menos constante al aumentar el flujo másico, mientras que el dímero es proporcional a dicha magnitud, hasta llegar a la zona de 1atm de diferencia de presión, donde se alcanza el máximo de intensidad total emitida. A partir de dicho punto el régimen coloidal empieza a ser dominante y la emisión del dímero disminuye. La evaporación en forma de trímero es mucho más pequeña que las anteriores, pero se aprecia como permanece relativamente constante al aumentar la diferencia de presiones hasta 1atm, aumentando a partir de dicho punto con el régimen coloidal. Respecto a las gotas, se observa un aumento de forma cuasilineal, partiendo desde un valor nulo correspondiente al mínimo caudal estable.

Un comportamiento similar se ve para la gráfica de campo eléctrico por unidad de longitud. El monómero es relativamente independiente del campo existente, mientras que el dímero aumenta con el campo eléctrico hasta alcanzar un máximo, para luego descender lentamente. La corriente coloidal (emisiones en forma de gotas) desciende a medida que el campo eléctrico aumenta.

Respecto al tamaño de las gotas emitidas, este parece ser bastante independiente del caudal, como se puede observar en la grafica 6.2.1.9.



**Figura 6.2.1.9.** Intensidad adimensional de gotas frente al tiempo de vuelo.

La gráfica muestra la intensidad adimensional frente el tiempo de vuelo, a partir de la cual se puede apreciar como no hay una tendencia a emitir gotas cada vez más pequeñas hasta emitir solo iones. La transición hacia el régimen de emisión puramente iónico se produce por tanto con una disminución de la frecuencia de emisión de gotas y no con una disminución de tamaño.

Adicionalmente, Lozano 2004 propone también el uso de este líquido sin aguja capilar, impregnando un filamento metálico con una gota de líquido, de tal manera que al producirse el electrospray observa también emisión iónica en ausencia de gotas.

### **Implicaciones en propulsión eléctrica**

La importancia de los resultados presentados en los dos experimentos anteriores donde se muestra existencia de un régimen de emisión puramente iónica, es significativa en materia de propulsión eléctrica por dos razones: en primer lugar se alcanzan por primera vez emisiones con relaciones masa/carga superior a las tradicionales y que se acercan la óptimo (ver figura 4.1.2) y en segundo lugar porque los regímenes monodispersos muestran elevados rendimientos propulsivos e impulsos específicos (ver sección 4.2).

A pesar de que la resolución de los datos no es demasiado elevada, se pueden calcular las variables propulsivas de más interés, mediante el procedimiento descrito en la sección 5.7. Sólo se presentan los datos correspondientes a los 10 caudales más bajos, que son aquellos en los que la emisión iónica es dominante (correspondientes a la tabla 6.2.1.2, que implementa la corrección de la transparencia de la malla del colector de la gráfica 6.2.1.3).

En realidad el dato más relevante es aquel para el cual no existe emisión de gotas, y se dispara el rendimiento (72.5%). No se alcanza sin embargo un rendimiento del 100% debido en primer lugar a que se emiten varios tipos de

iones simultáneamente (monómero, dímero y trímero). Cabe no obstante esperar un cálculo más preciso de las variables en experimentos de mayor resolución, por lo que los datos aquí presentados deben ser considerados de carácter preliminar.

P [Torr]	I [nA]	Empuje [ $\mu$ N]	Isp [s]	$\eta_p$ %
28	232	0,0161222	2925	72,502
40	284	0,0239603	1349	40,589
68	316	0,0266846	1150	34,638
92	380	0,0354260	884	29,410
104	384	0,0430154	563	22,497
172	444	0,0512995	636	26,219
206	508	0,0590147	638	26,437
236	548	0,0633826	593	24,448
606	596	0,0769722	561	25,837
760	600	0,0947724	414	23,318

**Tabla 6.2.1.3.** Variables propulsivas del EMI-BF<sub>4</sub> a 26°C y con capilar de 20micras de diámetro.

El caudal inmediatamente superior, en el que la emisión de gotas no es muy grande, ya no resulta tan interesante, ya que la presencia de alguna gota hace que el tamaño de las partículas emitidas resulte muy polidisperso, por lo que el rendimiento disminuye drásticamente (40.6%), aunque el impulso específico todavía tiene un valor interesante. A medida que aumentamos más el caudal, a pesar de que el empuje resultante va siendo cada vez mayor, nos alejamos de las condiciones deseables, ya que la emisión coloidal (en forma de gotas) resulta más y más dominante.

En cuanto al impulso específico, hay que resaltar que el valor alcanzado para el caudal mínimo es de casi 3000 segundos, lo cual es un dato preliminar interesantísimo. El EMI-BF<sub>4</sub> resultaría un propulsante interesante en propulsión

eléctrica, pero restringiendo su campo de operación eficiente a unas condiciones de bajos caudales muy específicas. Los caudales elevados, aunque menos atractivos en cuanto a su rendimiento, serían sin embargo no descartables para aportar un rango de operación variable, que permita proporcionar elevados empujes de uso probablemente puntual (Lozano 2003).

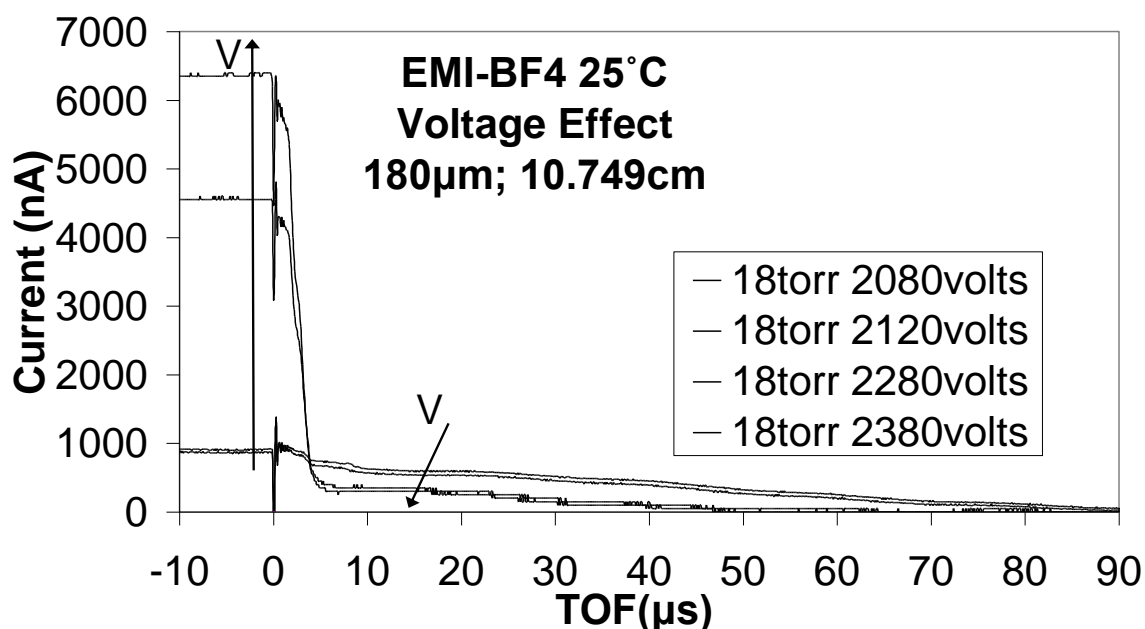
Lo más importante sin embargo, es el hecho de haber demostrado que un líquido iónico puede alcanzar un régimen iónico puro. La existencia de líquidos iónicos de mayor peso molecular, permitiría alcanzar una relación masa/carga conveniente a la circunstancia. Adicionalmente, es deseable explorar el resto de líquidos iónicos con el objetivo de encontrar un régimen de operación puramente iónico más amplio, que permita una variabilidad en el caudal y por lo tanto en el empuje deseado.

### **Extensión del estudio con elevada resolución (cámara y capilares grandes)**

La modesta resolución de los experimentos anteriores motivaron la construcción de una instalación con una cámara de vacío más grande, que permitiera una distancia de vuelo mayor, tal y como se describe en la sección 5. Adicionalmente, el empleo de capilares con diámetros mayores, permiten caudales (y empujes) más elevados, y sugieren (a priori) condiciones para concentrar el spray, como consecuencia del mayor voltaje necesario para producir el electrospray.

En base a lo experimentos anteriores parece interesante comenzar a explorar en primer lugar la zona de bajos caudales, donde el régimen iónico es claramente dominante. La gráfica 6.2.10, muestra diversos electrosprays de EMI-BF<sub>4</sub> con un capilar de diámetro interior de 180  $\mu\text{m}$  alimentados con una diferencia de presión de 18 mmHg (en la leyenda se muestra como 18 Torr), que es la más baja a la cual se estabiliza, y una distancia total de vuelo de 10.749cm. Se aplican diferentes voltajes, que van desde 2080 V hasta 2380 V, de forma que se puede estudiar el efecto del mismo. Es interesante observar como en este

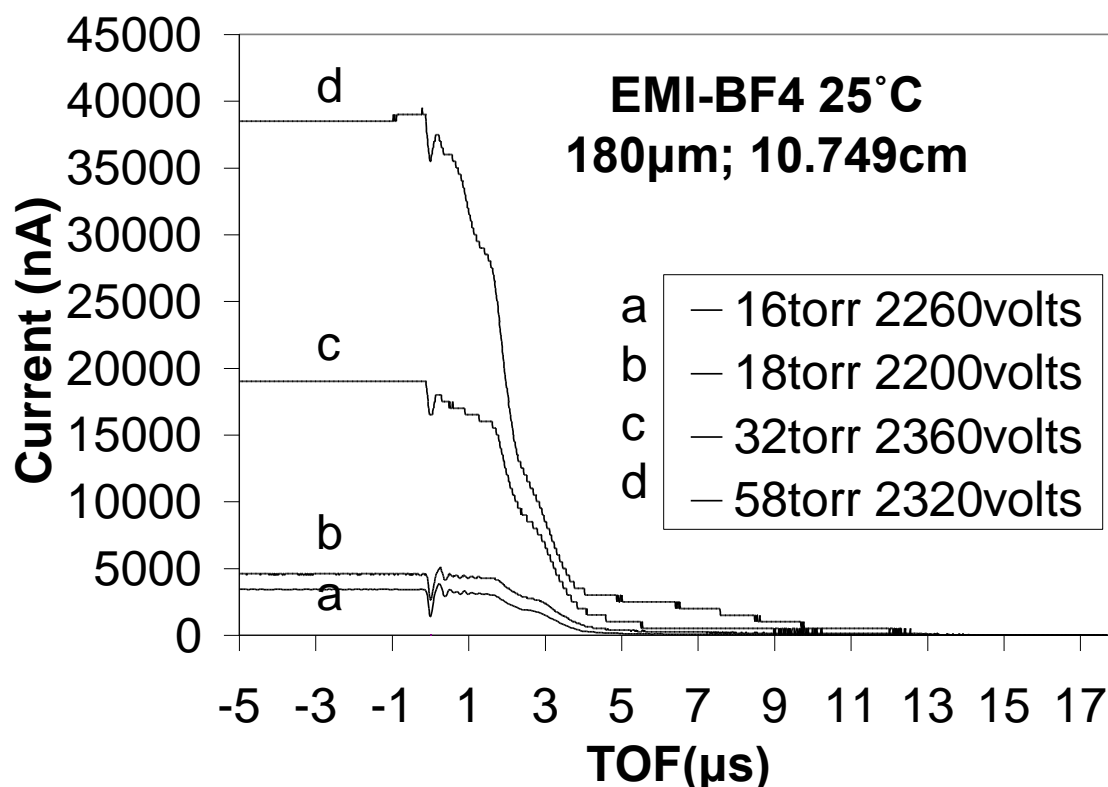
rango de operación se produce claramente el cambio de régimen. Los voltajes de 2080 V y 2120 V generan electrosprays con corriente total de casi 1  $\mu\text{A}$  y claramente dominados por la emisión coloidal. Sin embargo, en el momento que subimos hasta 2280 V observamos un cambio brusco de comportamiento, alcanzando aproximadamente 4.5  $\mu\text{A}$  de corriente total emitida, de los cuales solamente 0.5  $\mu\text{A}$  corresponden a la emisión de gotas, siendo por tanto claramente dominante el régimen iónico. El electrospray es todavía estable si aumentamos el voltaje hasta un máximo de 2380 V, donde se reduce ligeramente la emisión coloidal y aumenta significativamente la iónica, alcanzando corrientes totales aproximadas de 6.5  $\mu\text{A}$ .



**Figura 6.2.1.10..** Efecto del voltaje en Electrosprays de EMI-BF<sub>4</sub> a bajos caudales.

Continuando con la exploración de regímenes con supresión total de gotas, realizamos el experimento de la gráfica 6.2.1.11, donde se mantienen los voltajes máximos posibles a diferentes caudales, con el objetivo de provocar la máxima evaporación iónica. Lo primero que llama la atención respecto de los primeros experimentos de las gráficas 6.2.1.2 a 6.2.1.9, es que las corrientes emitidas se disparan por el efecto de trabajar con capilares de gran diámetro interior, alcanzando un caudal máximo con casi 40 $\mu\text{A}$ , lo cual es bastante sorprendente respecto del electrospray tradicional. Se observa como el régimen

de emisión dominante es claramente iónico, estando restringida la aportación coloidal a una mínima emisión de gotas a los caudales más elevados (caudal “d”). El régimen estrictamente iónico se mantiene hasta una corriente máxima de casi 20  $\mu\text{A}$ .



**Figura 6.2.1.11.** Electro spray de EMI-BF<sub>4</sub> a 25°C

Leves diferencias pueden observarse no obstante en la zona límite que marca la desaparición de las gotas, tal y como se observa entre los resultados de las gráfica 6.2.1.10 y los caudales más bajos de la gráfica 6.2.1.11. Mientras en la primera se observa una pequeña cantidad de gotas en el entorno de los 2280 V, en la gráfica 6.2.1.11 las gotas desaparecen totalmente en condiciones similares (18 Torr a 2200 V). Estas diferencias de comportamiento en dicha zona límite, se caracterizan por presentar un patrón en forma de histéresis. Cuando se empieza a operar a voltajes muy altos y se reduce progresivamente el caudal se observa la desaparición de gotas, sin embargo cuando se parte de condiciones con voltajes bajos o moderados, al reducir el caudal cuesta más llegar a condiciones

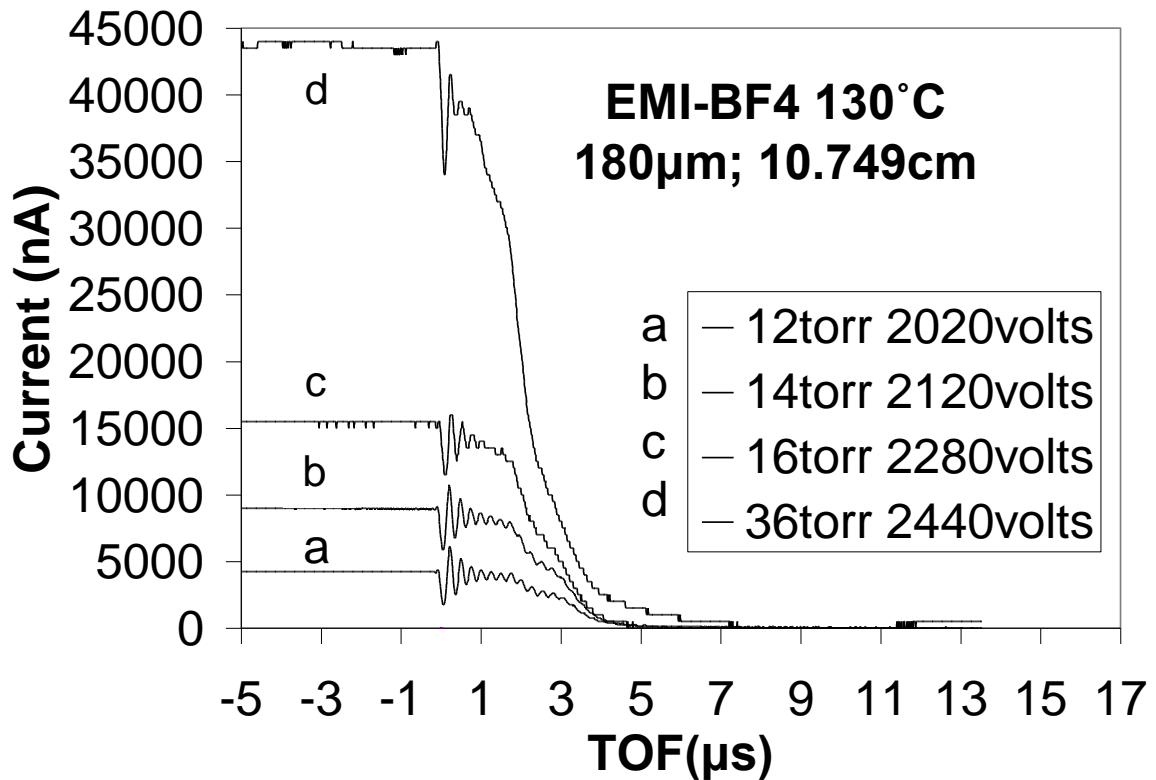


de eliminación total de gotas. Este comportamiento puede ser debido a que en el segundo caso quede cierta cantidad de líquido residual en el exterior de capilar (capilar mojado) que hace aumentar el caudal y reduce el campo eléctrico aplicado.

### **Extensión del estudio a elevadas temperaturas**

La motivación de calentar el líquido a atomizar surge con la idea de elevar su conductividad y con ello favorecer la emisión iónica. En el caso del EMI-BF<sub>4</sub>, a pesar de que se alcanza un régimen iónico dominante a temperatura ambiente con eliminación total de gotas en algunas circunstancias, sigue resultando interesante estudiar las emisiones a elevada temperatura para ampliar el rango de operación del régimen con ausencia de gotas y aumentar su intensidad (y con ello su caudal y empuje).

La gráfica 6.2.1.12 muestra los resultados de los experimentos a 130° C, donde la eliminación de gotas es absoluta en todo el rango de operación. Se observa también un leve aumento de las corrientes respecto de los resultados a temperatura ambiente, alcanzando la corriente máxima casi 45μA.



**Figura 6.2.1.12.** Electrospray de EMI-BF<sub>4</sub> a 130°C

### Variables propulsivas

Para completar el estudio del EMI-BF<sub>4</sub> se calculan las variables propulsivas siguiendo la metodología descrita en la sección anterior. Los resultados obtenidos para las condiciones de 25 °C y 130 °C se recogen en la tabla 6.2.1 y se corresponden con los valores representados en las gráficas 6.2.11 y 6.2.12.

Los primero que llama la atención son los elevados empujes calculados, con valores en el entorno del μN, como consecuencia de los elevados caudales emitidos con capilares de gran diámetro interior (180μm). Es significativo el hecho de que dichos caudales se logren en ausencia de emisión coloidal (solamente el caudal de 58 Torr a 25 °C contiene presencia de gotas), por lo que son de gran utilidad en propulsión eléctrica, sobre todo si tenemos en cuenta los impulsos específicos asociados (en el entorno de los 3000 s) y los elevados

rendimientos propulsivos como consecuencia de la monodispersidad de las partículas emitidas.

El efecto de calentar el líquido se traduce en un aumento del caudal emitido y empuje producido, llegando a obtener un empuje superior a 4  $\mu\text{N}$  con más de 3800 s de impulso específico y un rendimiento superior al 72%.

T [°C]	P [Torr]	I [nA]	V <sub>ap</sub> [V]	m' [kg/s]	Empuje [ $\mu\text{N}$ ]	I <sub>sp</sub> [s]	$\eta_p$ %
25	16	3400	2260	1.171E-11	0.3857	3358.73	82.69
	18	4625	2200	2.107E-11	0.5780	2796.26	77.92
	32	19000	2360	7.309E-11	2.1683	3024.23	71.73
	58	38500	2320	1.542E-10	4.0220	2658.47	58.72
130	12	4250	2020	1.419E-11	0.4534	3257.42	84.38
	14	9000	2120	2.676E-11	0.9233	3517.72	83.50
	16	15500	2280	4.22E-11	1.5603	3769.03	81.62
	36	43500	2440	1.088E-10	4.0779	3821.39	72.01

**Tabla 6.2.1.4.** Variables propulsivas del EMI-BF<sub>4</sub> a diferentes temperaturas.

### 6.2.2 EMI-Im

El líquido iónico 1-ethyl-3-methylimidazolium; bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, o EMI-Im, tiene el mismo catión que la anterior sustancia estudiada (EMI-BF<sub>4</sub>) pero su anión es tres veces más pesado (280.1 uma del Im frente a 86.8 uma del BF<sub>4</sub>, ver tabla 6.1.2). Esto lo hace particularmente interesante si tenemos en cuenta que las emisiones puramente iónicas del EMI-BF<sub>4</sub> se realizan en forma de monómero más dímero, por lo que es de esperar que en EMI-Im ocurra un comportamiento parecido. Sin embargo, al aumentar la masa del anión estaremos aumentando considerablemente la masa del dímero, por lo que conseguiremos una emisión total de mayor masa. Respecto a las propiedades físicas del EMI, se observa una elevada conductividad (aunque inferior a la del EMI-BF<sub>4</sub>), por lo que resulta un candidato ideal para empezar a estudiar masas más elevadas.

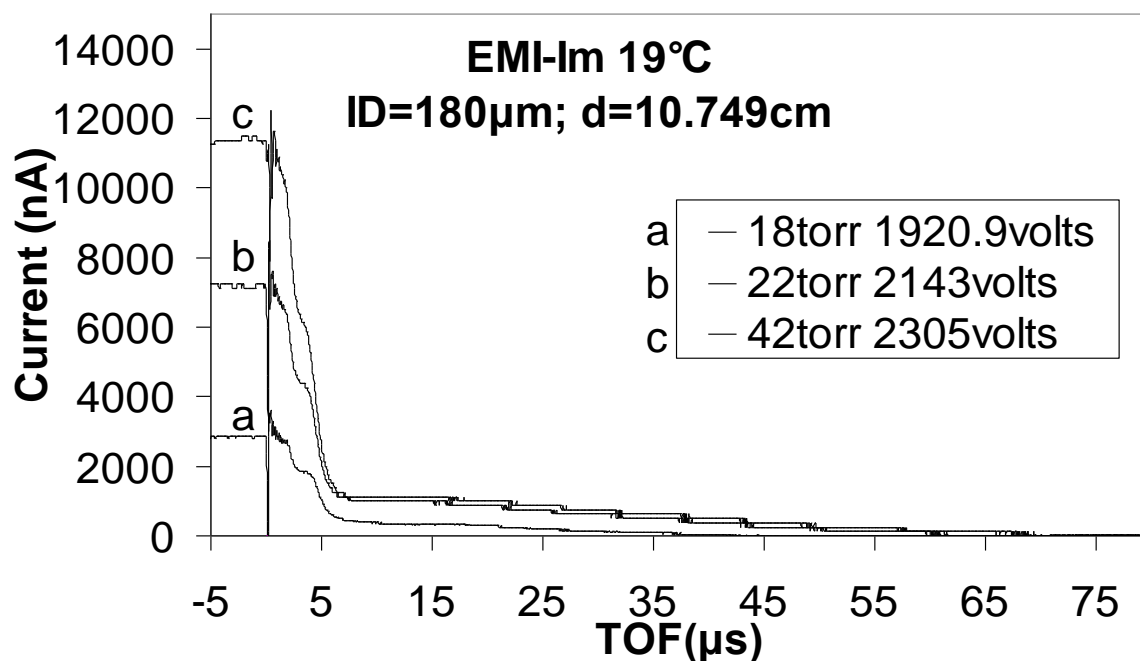
La gráfica 6.2.2.1 muestra los resultados del EMI-Im a bajas temperaturas (19°C) y capilares de 180µm de diámetro interior. Al igual que en el EMI-BF<sub>4</sub>, se puede observar un régimen mixto de emisión, cuya emisión iónica empieza a ser dominante a elevados voltajes. Se observa además que el régimen iónico está compuesto nuevamente por un monómero y un dímero, ofreciendo un escalón más marcado que en el caso del EMI-BF<sub>4</sub> como consecuencia de una mayor diferencia de masas entre el monómero y el dímero. La corriente total emitida es sin embargo considerablemente menor, como consecuencia de la menor conductividad del EMI-Im.

Al aumentar la temperatura levemente (gráfica 6.2.2.2) se observa un comportamiento muy parecido al anterior, con unas corrientes máxima y mínima similares a los de la gráfica 6.2.2.1 aunque con una contribución coloidal levemente inferior. El efecto de aumentar la temperatura no es por lo tanto todavía significativo. Aumentamos la temperatura a 82.55 °C (ver gráfica 6.2.2.3) y vemos como se logran los primeros regímenes iónicos con ausencia de gotas, la corriente del caudal máximo también asciende levemente hasta los 12 µA, los voltajes correspondiente a los caudales máximos y mínimos también son

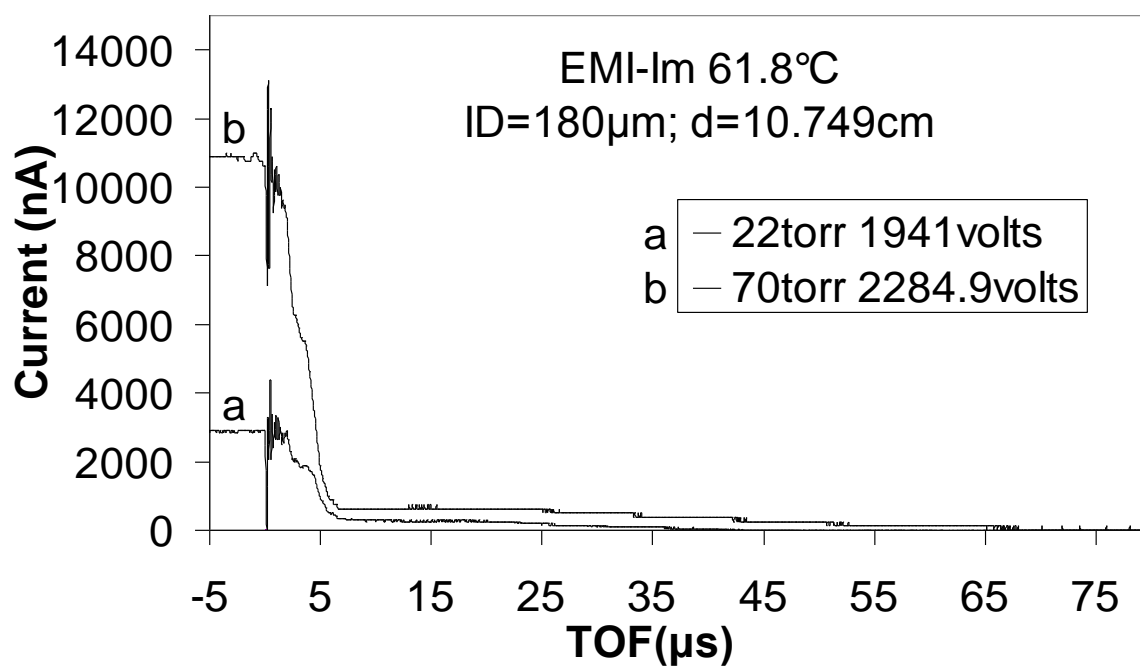
significativamente inferiores. Seguir aumentando progresivamente la temperatura permite aumentar el rango de operación aumentando el caudal máximo (ver gráficas 6.2.2.4 y 6.2.2.5), hasta llegar a casi 15  $\mu\text{A}$  a 191 °C.

Teniendo en cuenta que el anión es considerablemente más pesado que el catión, resulta de interés experimentar en modo negativo, esto es, aplicar un voltaje negativo para extraer el anión en forma de monómero y aumentar la masa del dímero. La gráfica 6.2.2.7 muestra los resultados en modo negativo a temperatura ambiente. Aunque las corrientes totales emitidas son inferiores al modo positivo, se observa nuevamente un modo iónico dominante de emisión a voltajes elevados (con cierto contenido coloidal) y un modo coloidal dominante (con contenido iónico) a bajos voltajes.

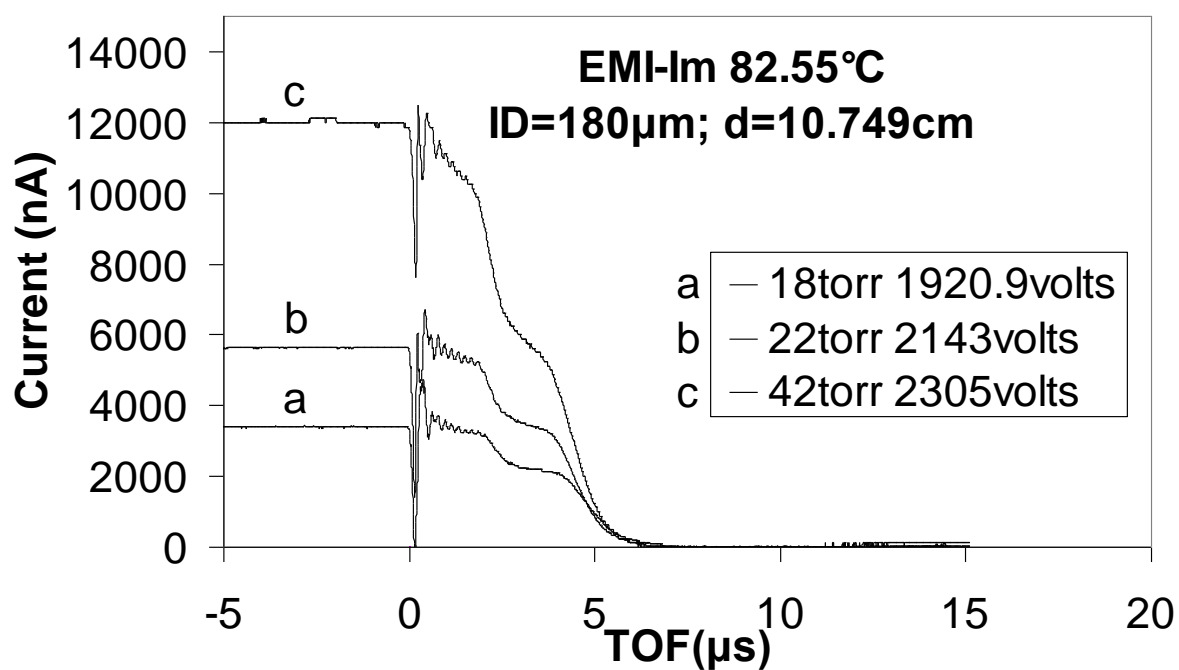
Las tablas 6.2.2.1 y 6.2.2.2 muestran las variables propulsivas en modo positivo y negativo respectivamente. De especial interés son los valores en negrita que denotan ausencia de emisión coloidal, con impulsos específicos comprendidos entre 2000 y 3000 s, rendimientos elevados y empujes cercanos a 2 $\mu\text{N}$  para el modo positivo.



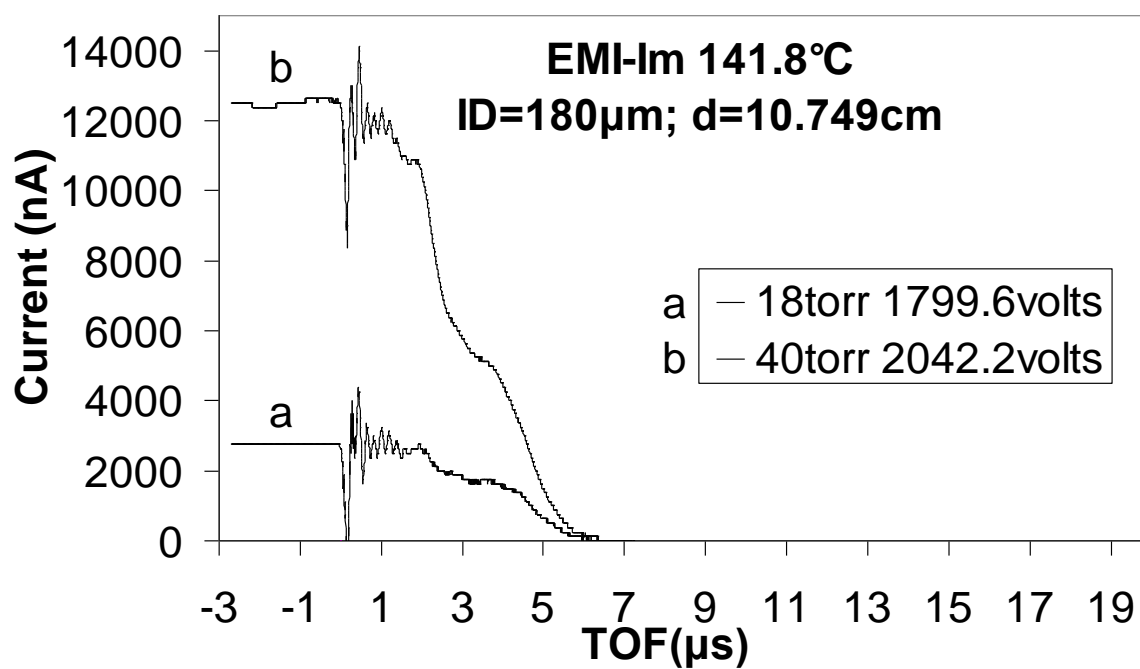
**Figura 6.2.2.1.** Electrospays de EMI-Im a 19°C.



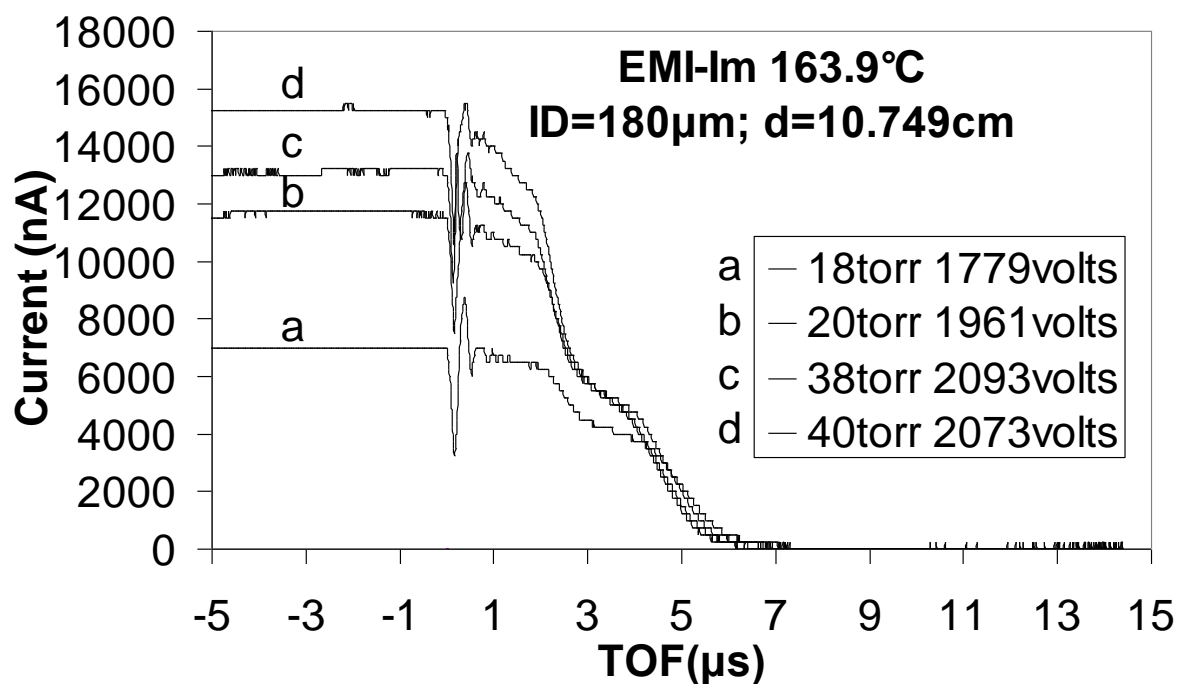
**Figura 6.2.2.2.** Electrospays de EMI-Im a 61.8°C



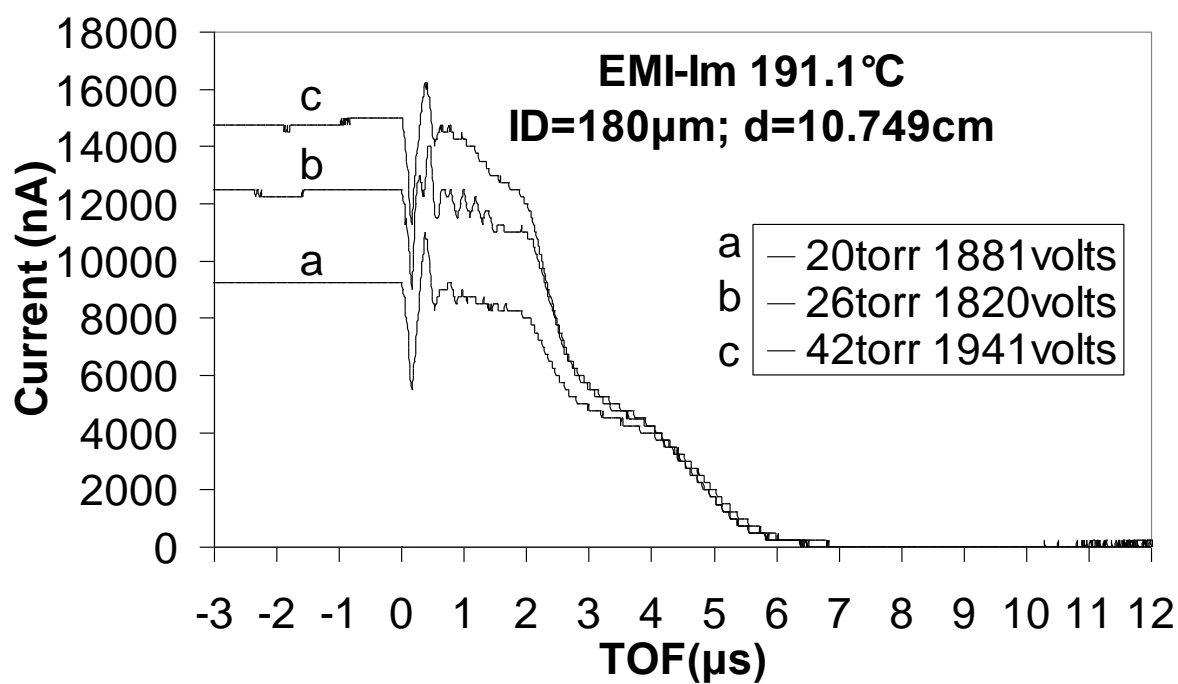
**Figura 6.2.2.3.** Electrosprays de EMI-Im a 82.55°C



**Figura 6.2.2.4.** Electrosprays de EMI-Im a 141.8°C

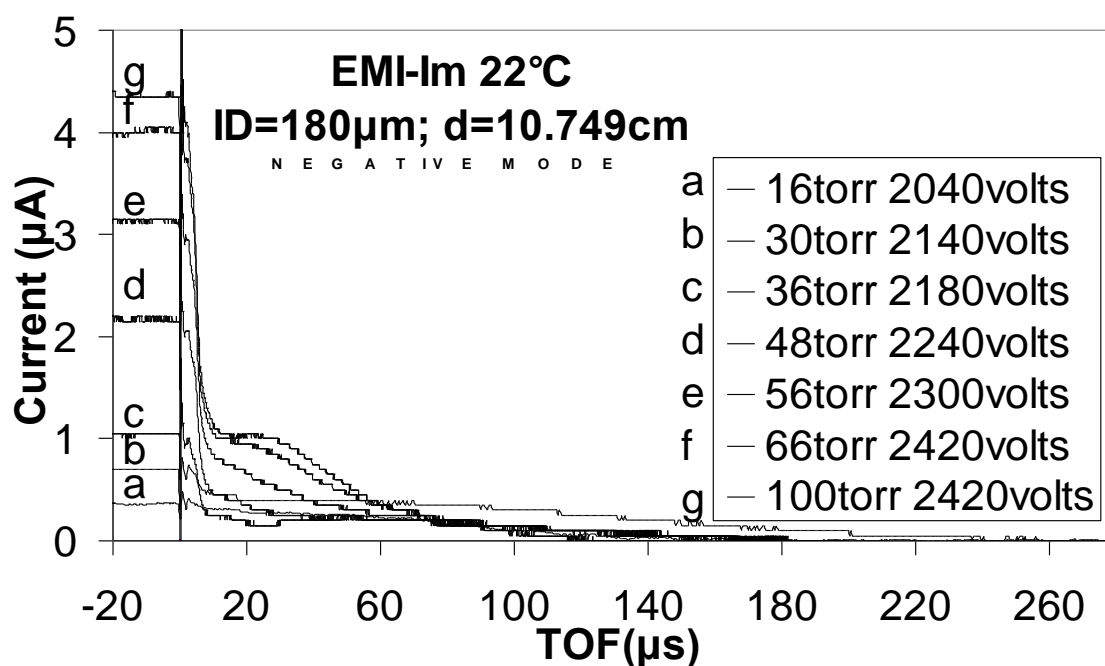


**Figura 6.2.2.5.** Electrospays de EMI-Im a 163.9 °C

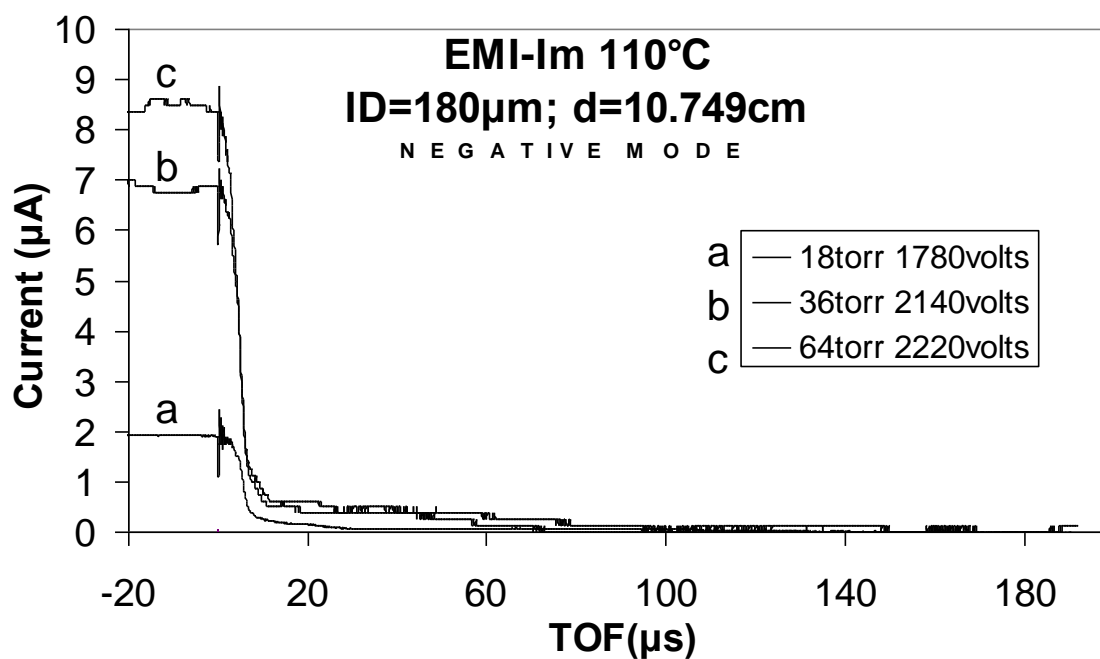


**Figura 6.2.2.6.** Electrospays de EMI-Im a 191.1°C

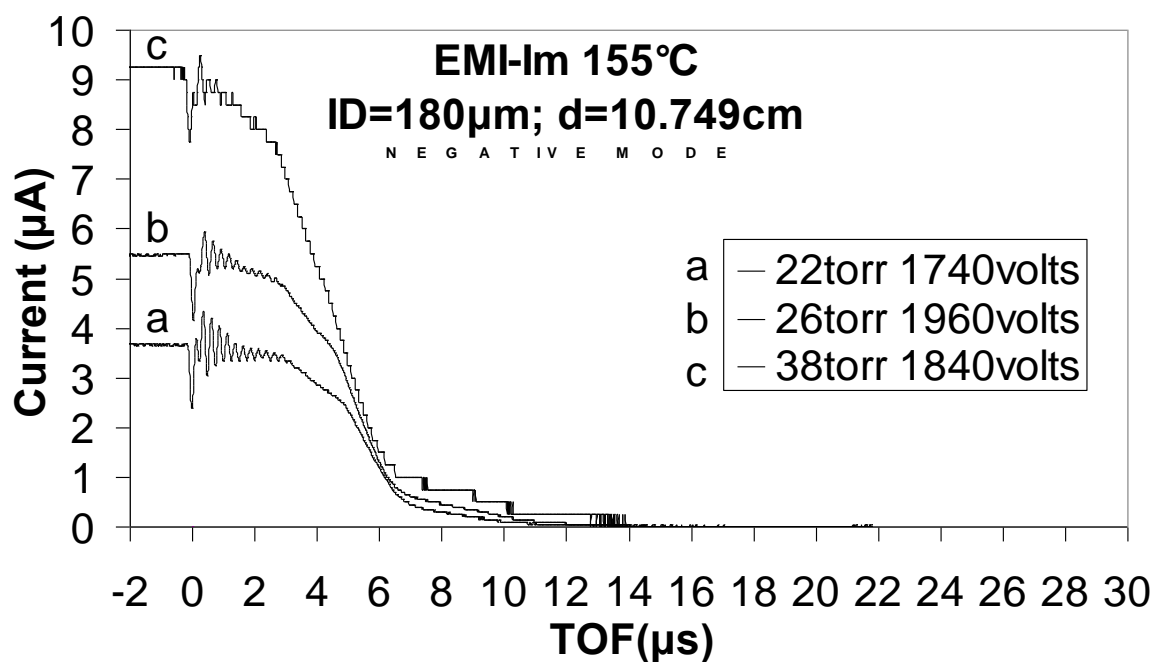




**Figura 6.2.2.7.** Electrosprays de EMI-Im en modo negativo a 22°C



**Figura 6.2.2.8.** Electrosprays de EMI-Im en modo negativo a 110 °C



**Figura 6.2.2.9.** Electrosprays de EMI-Im en modo negativo a 155 °C

T [°C]	P [Torr]	I [nA]	V <sub>ap</sub> [V]	m' [Kg/s]	Empuje [μN]	I <sub>sp</sub> [s]	η <sub>p</sub> %
19	18	2850	1920.9	1.190E-10	0.7107	609	38.8
	22	7125	2143	5.883E-10	2.3010	399	29.5
	40	11375	2305	8.598E-10	3.3557	398	25.0
61.8	22	2900	1941	1.066E-10	0.6674	638	37.1
	70	10875	2284.9	5.829E-10	2.5658	449	22.7
<b>82.55</b>	<b>18</b>	<b>3400</b>	<b>1920.9</b>	<b>2.068E-11</b>	<b>0.4833</b>	<b>2382</b>	<b>86.5</b>
	<b>22</b>	<b>4700</b>	<b>2143</b>	<b>3.3E-11</b>	<b>0.8070</b>	<b>2493</b>	<b>98.0</b>
	<b>42</b>	<b>12000</b>	<b>2305</b>	<b>5.767E-11</b>	<b>1.6000</b>	<b>2828</b>	<b>80.2</b>
141.8	18	2750	1799.6	1.514E-11	0.3643	2452	88.5
	40	12500	2143	5.375E-11	1.4987	2842	78.0
163.9	18	7000	1779	4.127E-11	0.9540	2356	88.5
	20	11750	1961	5.384E-11	1.4083	2667	79.9
	38	13250	2093	5.409E-11	1.5436	2909	79.4
	40	15250	2073	5.857E-11	1.7014	2961	78.2
191.1	36	9250	1881	4.239E-11	1.1011	2648	82.2
	40	12500	1820	5.023E-11	1.3745	2790	82.7
	42	14750	1941	5.509E-11	1.6075	2974	81.9

**Tabla 6.2.2.1.** Variables propulsivas del EMI-Im en modo positivo a diferentes temperaturas. Los valores en negrita denotan ausencia de gotas.

T [°C]	P [Torr]	I [nA]	V <sub>ap</sub> [V]	m' [kg/s]	Empuje [μN]	Isp [s]	η <sub>p</sub> %
22	16	350	2040	9.788E-10	1.02064	106.3	74.5
	22	550	2060	2.163E-09	1.83132	86.3	68.4
	30	700	2140	3.586E-09	2.40811	68.5	54.0
	36	1050	2180	1.317E-09	1.18620	91.8	23.3
	48	2150	2240	1.361E-09	1.64708	123.4	20.7
	56	3150	2300	1.682E-09	2.43153	147.4	24.3
	66	4000	2420	2.04E-09	3.29998	165.1	27.6
	100	4350	2420	1.71E-09	3.40083	202.2	32.0
110	36	1925	1880	2.569E-10	0.62958	249.8	21.3
	40	6750	2143	1.022E-09	2.60600	259.9	23.0
	42	8500	2133	1.066E-09	2.74111	262.1	19.4
<b>155</b>	<b>22</b>	<b>3700</b>	<b>1740</b>	<b>3.714E-11</b>	<b>0.64316</b>	<b>1765.1</b>	<b>86.5</b>
	<b>26</b>	<b>5450</b>	<b>1960</b>	<b>5.728E-11</b>	<b>1.01724</b>	<b>1810.2</b>	<b>84.6</b>
	<b>38</b>	<b>9250</b>	<b>1840</b>	<b>7.968E-11</b>	<b>1.43793</b>	<b>1839.6</b>	<b>76.2</b>

**Tabla 6.2.2.2.** Variables propulsivas del EMI-Im en modo negativo a diferentes temperaturas. Los valores en negrita notan ausencia de gotas.

### 6.2.3 EMI-Beti

Siguiendo con la misma estrategia de aumentar la masa de los iones del propulsante cambiando el anión y conservando el catión, que tan buenos resultados ha dado para la sustancia anterior, volvemos a realizar la misma operación con un anión todavía mas pesado y utilizamos el compuesto 1-Ethyl-3-Methylimidazolium; bis(perfluoroethylsulfonyl)imide, conocido como EMI-Beti. Los resultados de este líquido fueron publicados en la conferencia de Propulsion de Alabama 2003 Journal of Applied Physics (Romero-Sanz *et ál.* 2004), junto con una discusión muy somera de los del DMPI-Methide.

El catión Beti  $[(C_2 F_5 SO_2)_2 N^+]$  tiene 380.15 uma (100 uma más que el catión anterior) y parecida tensión superficial. En contrapartida presenta algo menos de la mitad de conductividad y el doble de viscosidad, lo que sugiere a priori mayor dificultad para alcanzar condiciones de emisión iónica.

La gráfica 6.2.3.1 muestra las emisiones registradas a temperatura ambiente (22°C). La elevada viscosidad hace necesario aplicar diferencias de presión mucho más altas que en los líquidos anteriores. Como consecuencia, también se observan corrientes moderadamente más bajas (del orden de los cientos de nA), si bien se aprecia un primer escalón alrededor de los 5  $\mu s$  que claramente corresponde a una fracción de iones considerable (sobre todo a elevados voltajes) lo que hace prometedor estudiar el líquido a temperaturas más elevadas. La fracción coloidal es en todo caso mayoritaria, con tiempos de vuelo que van aproximadamente desde 100  $\mu s$  a 400  $\mu s$ .

En cuanto subimos a 56 °C (gráfica 6.2.3.2) las corrientes emitidas aumentan un orden de magnitud como consecuencia de la aparición de emisiones importantes de iones. A esta temperatura observamos nuevamente un régimen de emisión iónica dominante a elevados voltajes, con una pequeña fracción coloidal de tamaño inusualmente pequeño (tiempos de vuelo  $\sim 30 \mu A$ ) que originan un impulso específico aproximado de 327 s, lo cual es relativamente elevado para

propulsión de tipo coloidal. La fracción coloidal va aumentando a medida que disminuimos el voltaje hasta hacerse dominante a caudales y voltajes bajos.

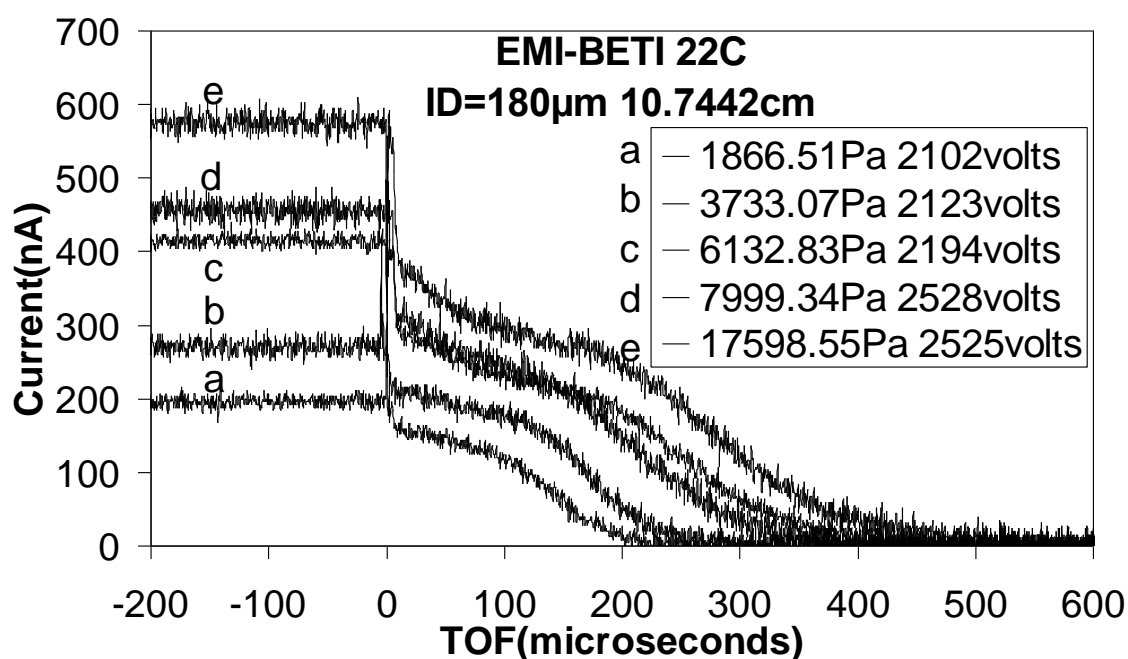
La elevada masa del catión se hace presente en la emisión iónica, observándose un segundo escalón muy marcado en forma de dímero cuya corriente emitida es mayor que la del monómero (aproximadamente el 80% de la corriente total corresponde al dímero). La masa del dímero es considerable (602.5 uma), mucho mayor que la de cualquier fuente iónica tradicional utilizada en propulsión iónica, típicamente Xe o metales líquidos.

Es además fácil apreciar que solamente hay un factor de 6 entre la velocidad de estos iones pesados y el escalón marcado de gotas rápidas de  $30\mu\text{A}$ , por lo que estamos en una zona donde los iones son tan grandes y las gotas tan pequeñas que casi llegan a mezclarse.

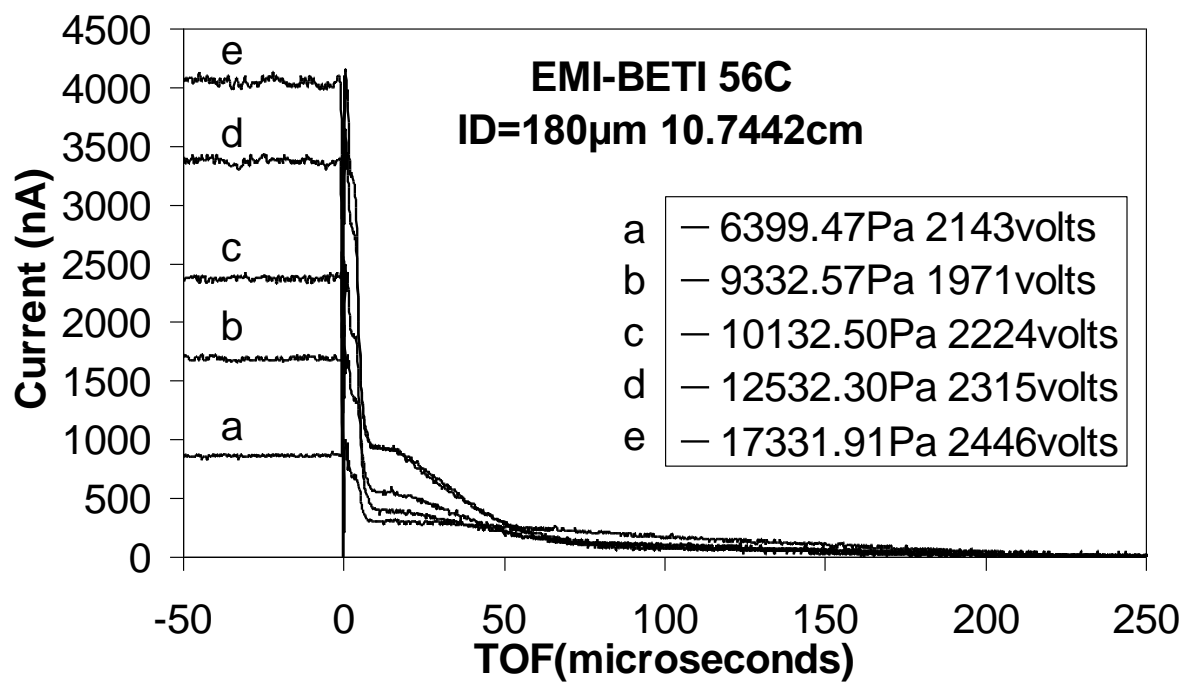
Cuando seguimos aumentando la temperatura a  $119\text{ }^{\circ}\text{C}$  (gráfica 6.2.3.3) el régimen de emisión dominante es exclusivamente iónico. Si bien cierta cantidad de gotas pudiera no obstante estar presente en alguno de los registros camuflada en forma de ruido electrónico como muestra la pequeña montaña que se advierte para valores de tiempo elevados, es de destacar las elevadas corrientes registradas, producidas por emisiones iónicas.

Aumentar la temperatura hasta los  $143\text{ }^{\circ}\text{C}$  (gráfica 6.2.3.4) no representa un cambio significativo con respecto de los  $119\text{ }^{\circ}\text{C}$  por lo que seguimos aumentando hasta  $185\text{ }^{\circ}\text{C}$  (ver gráfica 6.2.3.5), encontrando ahora sí y de forma inequívoca emisiones en ausencia total de emisión coloidal. Las elevadas corrientes alcanzadas en régimen puramente iónico con emisión dominada por el dímero (con un catión de 380 uma) lo hacen muy interesante para las aplicaciones de propulsión buscadas. Especialmente relevante desde el punto de vista práctico resulta el hecho de que nuevamente dicho régimen permanece en ausencia de coloides durante un rango de operación abundante, lo cual permite capacidad de regulación para las aplicaciones de propulsión buscadas.

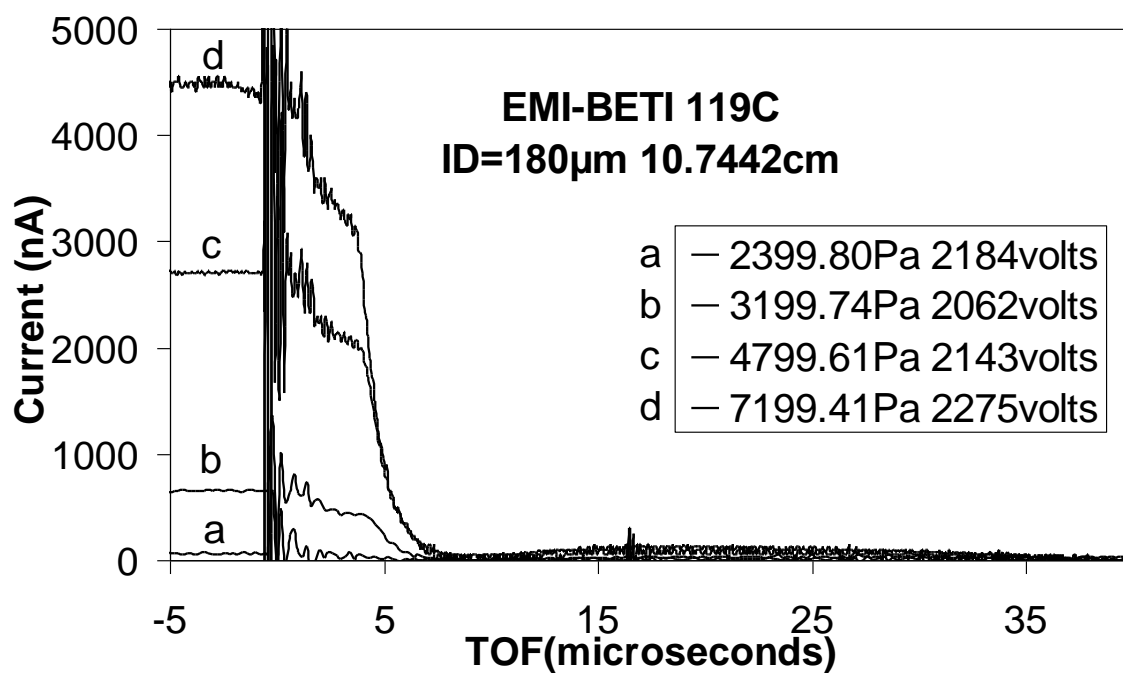
Las variables propulsivas calculadas en la tabla 6.2.3.1 muestran valores de impulsos específicos superiores a los 2000s y empujes del entorno de 1  $\mu\text{N}$  para dichas condiciones de operación, lo cual presenta unas condiciones récord en el momento de publicación en el “Journal of Propulsion and Power” para un único cono de Taylor formado partir de de electrolitos orgánicos o a partir de líquidos iónicos en el momento de publicación.



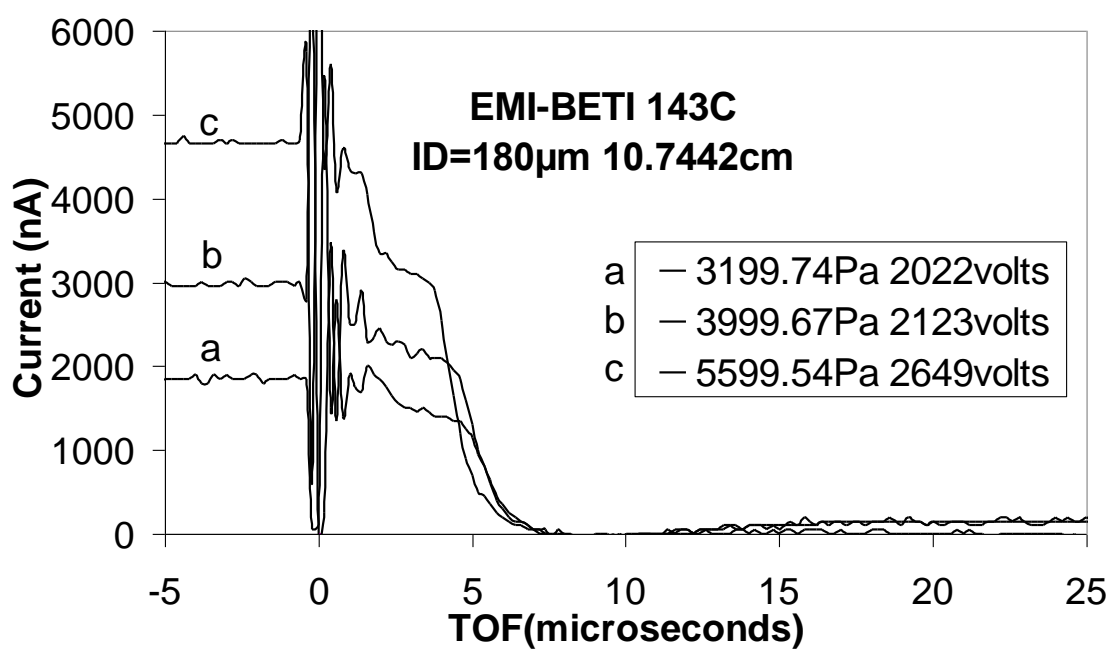
**Figura 6.2.3.1.** Electrosprays de EMI-BETI a 22°C



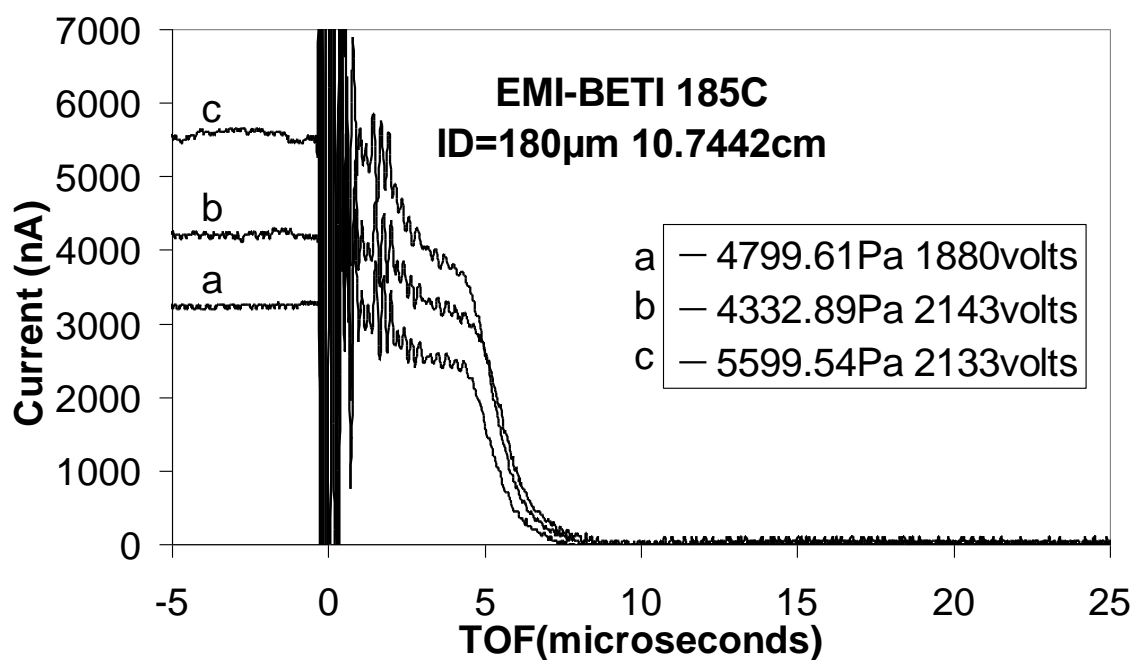
**Figura 6.2.3.** Electrosprays de EMI-BETI a 56°C



**Figura 6.2.3.3.** Electrosprays de EMI-BETI a 119°C



**Figura 6.2.3.4.** Electrosprays de EMI-BETI a 143°C



**Figura 6.2.3.5.** Electrosprays de EMI-BETI a 185°C



T [°C]	P [Torr]	I [nA]	V <sub>ap</sub> [V]	m' [kg/s]	Empuje [μN]	I <sub>sp</sub> [s]	η <sub>p</sub> %
22	1866.51	204	2102	2.59E-09	0.949	37.30	40.48
	3733.07	276	2123	1.19E-09	0.842	72.24	50.90
	6132.83	412	2194	2.43E-09	1.403	58.90	44.83
	7999.34	460	2528	7.49E-09	3.005	40.91	51.84
	17598.55	572	2525	1.21E-08	4.252	35.96	51.94
56	6399.47	850	2143	2.05E-09	1.551	77.26	32.27
	9332.57	1700	1971	1.24E-09	1.327	108.70	21.11
	10132.50	2400	2224	1.47E-09	1.797	124.69	20.59
	12532.30	3375	2315	1.46E-09	2.714	189.31	30.53
	17331.91	4050	2446	1.64E-09	2.674	166.13	24.19
119	<b>2399.80</b>	<b>84</b>	<b>2184</b>	<b>4.30E-13</b>	<b>0.012</b>	<b>2947.06</b>	<b>98.02</b>
	<b>3199.74</b>	<b>648</b>	<b>2062</b>	<b>4.81E-12</b>	<b>0.105</b>	<b>2227.48</b>	<b>85.92</b>
	4799.61	2700	2143	1.25E-11	0.191	1559.16	25.19
	7199.41	4500	2275	5.27E-11	0.793	1533.51	58.25
143	<b>3199.74</b>	<b>1850</b>	<b>2022</b>	<b>1.69E-11</b>	<b>0.362</b>	<b>2182.19</b>	<b>96.44</b>
	<b>3999.67</b>	<b>2950</b>	<b>2123</b>	<b>2.29E-11</b>	<b>0.456</b>	<b>2030.74</b>	<b>71.02</b>
	<b>5599.54</b>	<b>4750</b>	<b>2649</b>	<b>3.96E-11</b>	<b>0.887</b>	<b>2282.57</b>	<b>96.30</b>
185	<b>4799.61</b>	<b>3200</b>	<b>1880</b>	<b>2.53E-11</b>	<b>0.536</b>	<b>2156.88</b>	<b>94.20</b>
	<b>5332.89</b>	<b>4150</b>	<b>2143</b>	<b>4.24E-11</b>	<b>0.825</b>	<b>1981.18</b>	<b>90.11</b>
	<b>5599.54</b>	<b>5500</b>	<b>2133</b>	<b>4.65E-11</b>	<b>0.982</b>	<b>2151.71</b>	<b>88.30</b>

**Tabla 6.2.3.1.** Variables propulsivas del EMI-BETI en modo positivo a diferentes temperaturas. Los valores en negrita denotan ausencia de gotas.

#### 6.2.4 EMI-Methide

De nuevo volvemos a repetir la operación de trabajar con un anión todavía más pesado, combinando en este caso el catión 1-Ethyl-3-Methylimidazolium (EMI) con el anión tris(trifluoromethylsulfonyl)methide (conocido como METHIDE). Este catión tiene un peso molecular de 411.2 uma. El incremento en peso respecto del catión anterior (BETI) no es demasiado elevado (a penas 21 uma), sin embargo este líquido presenta una viscosidad de un orden de magnitud superior, a pesar de tener tensión superficial parecida y conductividad ligeramente más baja, lo que complica sin duda la estabilización del electrospray.

La gráfica 6.2.4.1 muestra los resultados a de esta sustancia a 21 °C, y como era de esperar encontramos necesario aplicar voltajes muy elevados (cerca de 3000 V) y así como presiones considerables para la formación de los electrosprays. Siguiendo la misma tendencia observada al ir aumentando la masa de anión, vemos que la emisión a temperatura ambiente es predominantemente coloidal, con aportaciones iónicas menores que los líquidos anteriores (de conductividad más elevada) y más relevantes cuanto mayor es el voltaje aplicado.

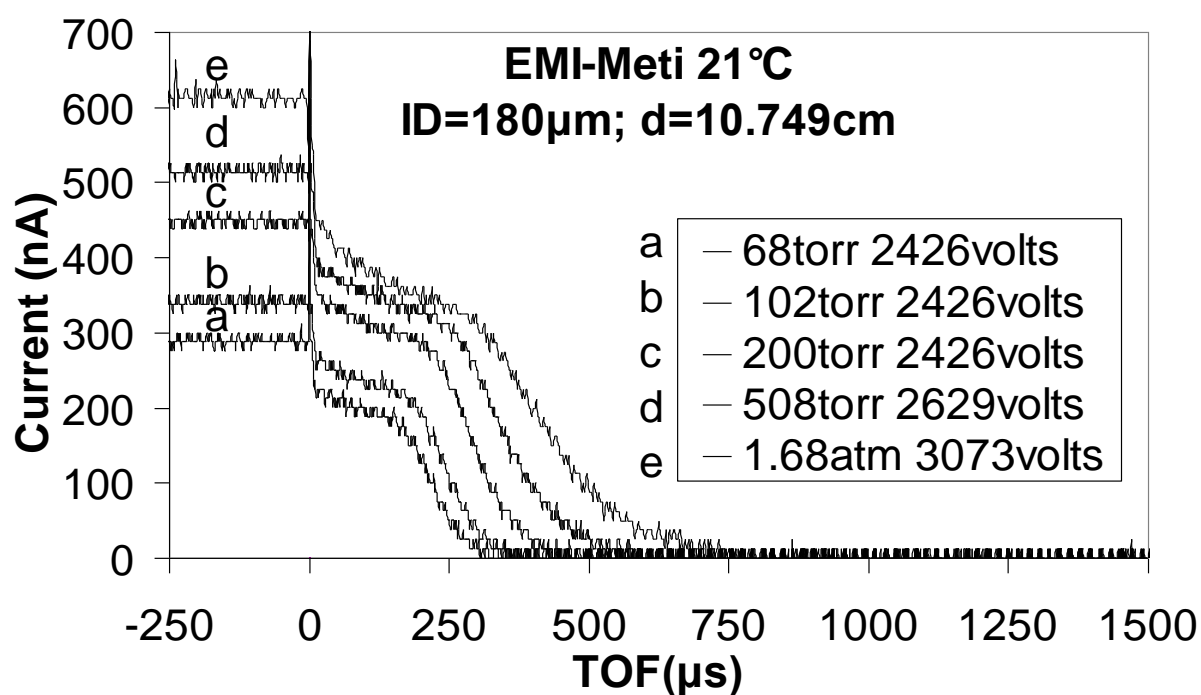
El incremento de temperatura (gráfica 6.2.4.2) hasta los 85.4 °C hace aumentar considerablemente la corriente total emitida, aunque el régimen dominante sigue siendo predominantemente coloidal. La gran diferencia de masas entre el monómero y el dímero hace que se aprecie el escalón de separación entre ambas partículas, incluso más nítidamente que en algunas de las sustancias anteriores. Es de destacar la notoria aparición de múltiples escalones adicionales además del monómero y dímero. Respecto a la aportación coloidal, se pueden diferenciar dos tamaños de gotas, uno entorno a 100  $\mu\text{A}$  y el segundo entorno a 150  $\mu\text{A}$ .

La gráfica 6.2.4.3 es una ampliación de la anterior que nos permite estudiar en detalle los escalones iónicos. En primer lugar se representan los tiempos de vuelo correspondientes al monómero y al dímero, observando que coinciden con

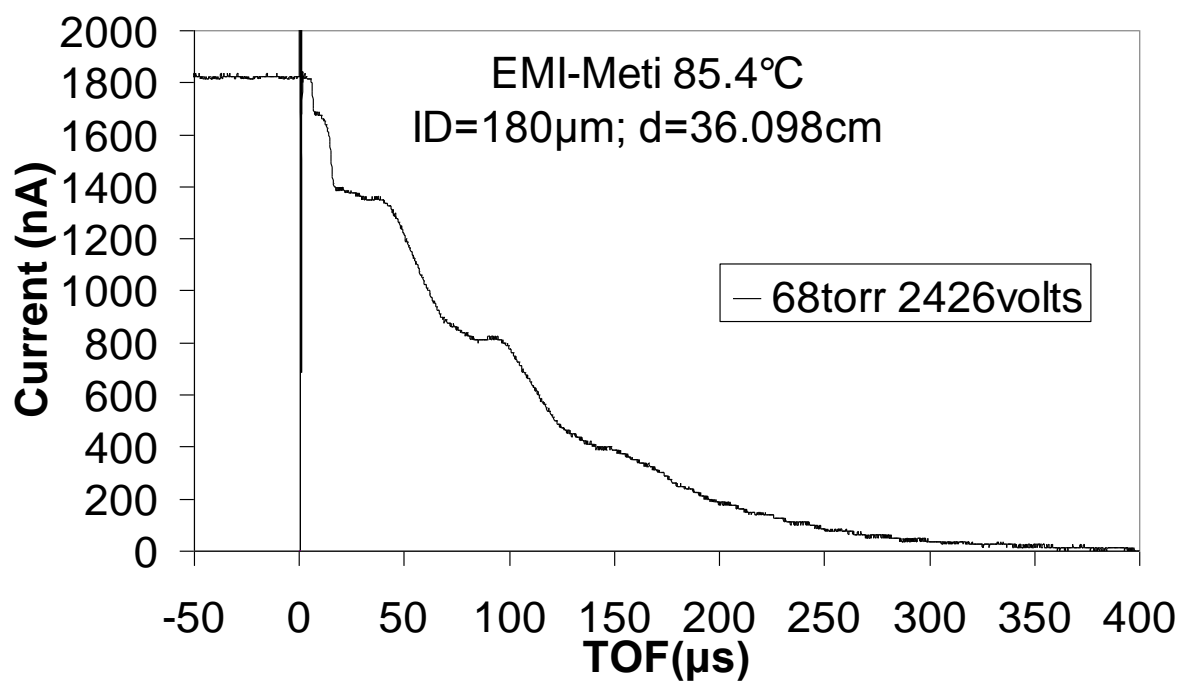
razonable precisión al principio de los dos primeros escalones. Los valores calculados son 4.83  $\mu$ s para el monómero y 11.52  $\mu$ s para el dímero, para lo cual se ha considerado un 80% del voltaje aplicado, atribuyendo el 20 % restante a pérdidas del sistemas e irreversibilidades en la formación del cono y chorro. No se aprecia una significativa aportación del trímero, pero se observa sin embargo la considerable aparición de iones muy pesados (y polidispersos en tamaño), con escalones medianamente definidos a unos 8.6kDa y 40kDa aproximadamente, correspondientes a clusters de gran tamaño. (Larriba 2007 también observa pequeñas concentraciones de iones de hasta 10kDa para otros líquidos iónicos).

Para corroborar estas observaciones de iones pesados y obtener más resolución de la región de varios kiloDalton, se realiza otra medición (gráfica 6.2.4.4) con presiones y voltajes diferentes, donde el osciloscopio se ajusta para aumentar la resolución en dicha zona. De nuevo se observa como los primeros escalones corresponden al monómero y dímero (utilizando las masas teóricas de ambos y de nuevo un 80% del voltaje aplicado). El trímero tampoco aparece de forma significativa (al igual que en la gráfica anterior), sin embargo no solo se corrobora la emisión a 8.6kDa, sino que aparecen nuevos iones pesados, (aunque los escalones son bastante polidispersos y poco definidos), cuyas masas nuevamente se pueden calcular, observando valores de 3kDa, 5.8kDa, 8.6kDa (esta misma masa se observaba también en la gráfica anterior), 13.7kDa y 21.2kDa. Las emisiones de estos clusters parecen seguir un patrón medianamente definido, con corrientes de aproximadas de 100nA.

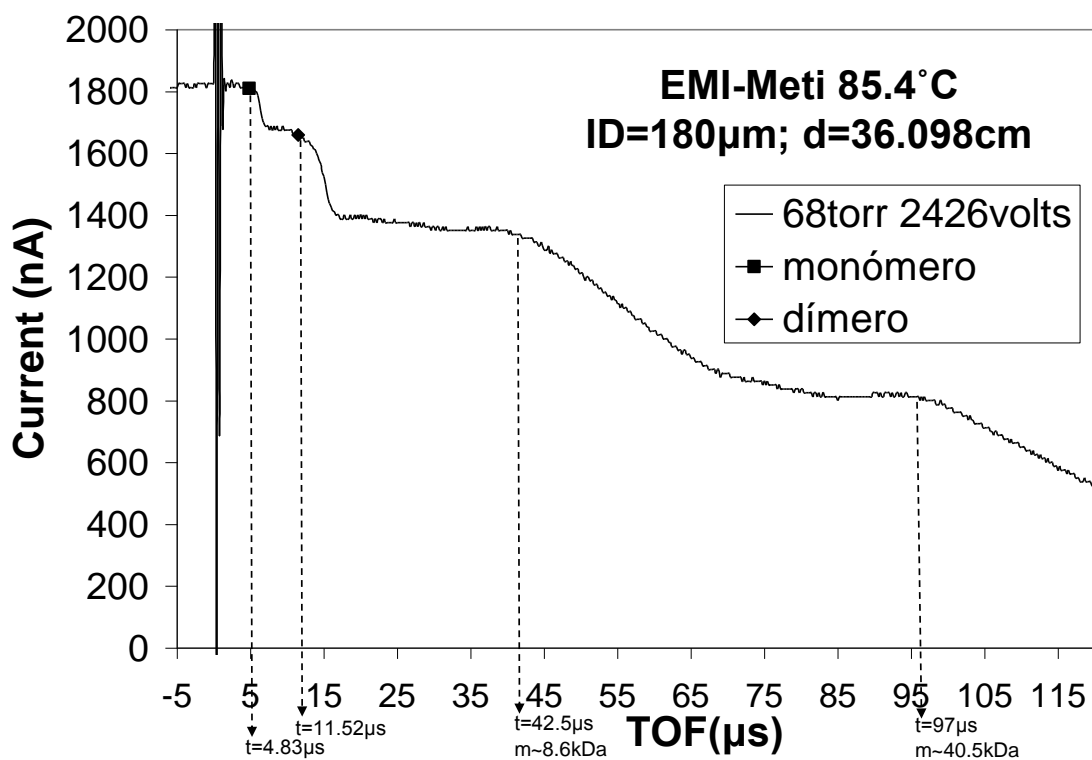
Si seguimos aumentando la temperatura, el comportamiento sigue el mismo patrón que en los líquidos anteriores, teniendo que llegar en este caso hasta los 216 °C (gráfica 6.2.4.5) para alcanzar los primeros resultados con ausencia total de gotas. Los escalones en este caso corresponden al monómero y al dímero, desapareciendo la emisión de iones más pesados. Las variables propulsivas para tales condiciones reflejan nuevamente potencial interés para la utilización de líquido en propulsión, con impulsos específicos superiores a 2700 s y empujes cercanos a 2  $\mu$ N.



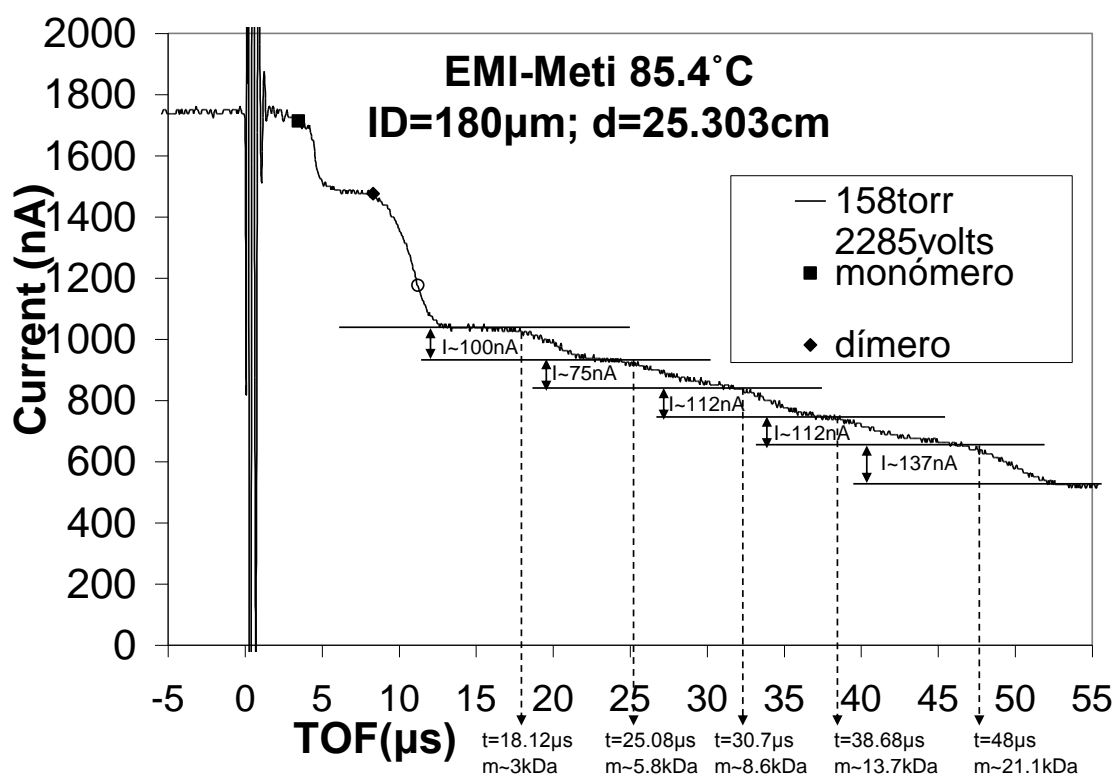
**Figura 6.2.4.1.** Electrosprays de EMI-METHIDE a 21°C



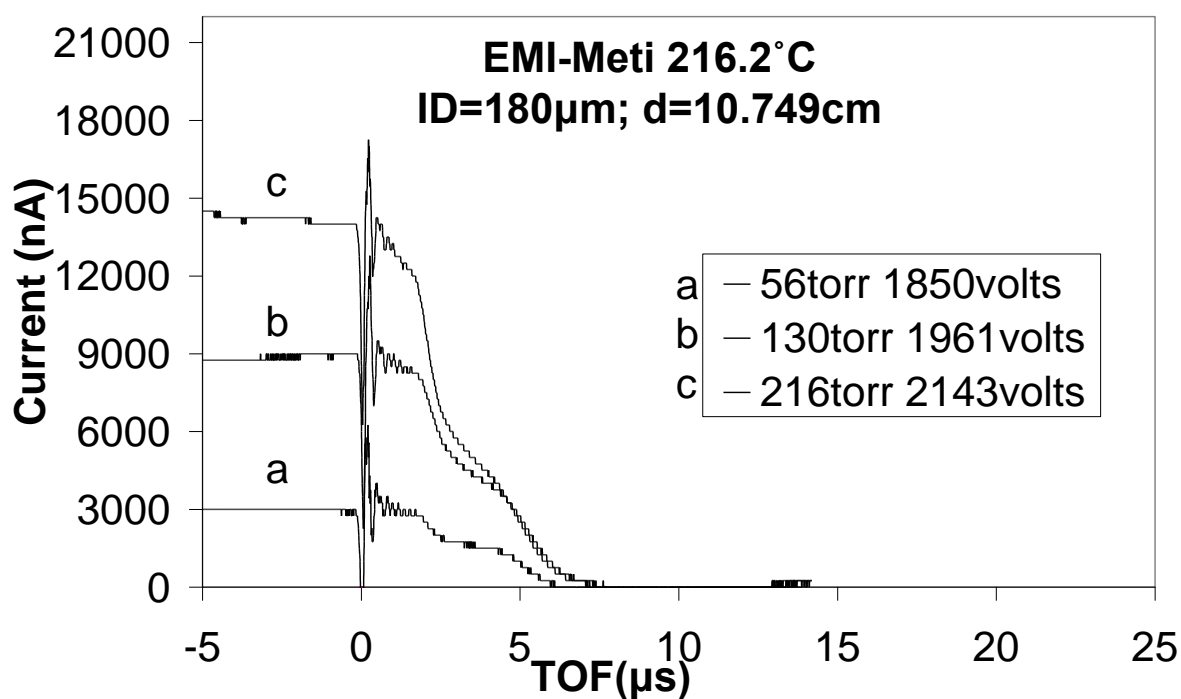
**Figura 6.2.4.2.** Electrosprays de EMI-METHIDE a 85.4°C



**Figura 6.2.4.3.** Detalle de escalones iónicos de EMI-METHIDE a 85.4 °C



**Figura 6.2.4.4.** Detalle de escalones iónicos de EMI-METHIDE a 85.4 °C



**Figura 6.2.4.5.** Electrosprays de EMI-METHIDE a 216 °C

T [°C]	P [Torr]	I [nA]	V <sub>ap</sub> [V]	m' [kg/s]	Empuje [μN]	I <sub>sp</sub> [s]	η <sub>p</sub> %
21	68	288	2426	4.276E-09	2.07215	49.4	71.9
	102	338	2426	6.350E-09	2.72443	43.7	71.3
	200	450	2426	1.207E-08	4.30176	36.3	70.2
	508	513	2629	2.101E-08	6.16925	29.9	67.2
	1277	612	3073	3.895E-08	9.33540	24.4	59.5
<b>216.2</b>	<b>56</b>	<b>3000</b>	<b>1850</b>	<b>1.61E-11</b>	<b>0.38732</b>	<b>2447.0</b>	<b>83.8</b>
	<b>130</b>	<b>9000</b>	<b>1961</b>	<b>5.11E-11</b>	<b>1.20258</b>	<b>2401.0</b>	<b>80.2</b>
	<b>216</b>	<b>14250</b>	<b>2143</b>	<b>6.41E-11</b>	<b>1.71800</b>	<b>2730.6</b>	<b>75.4</b>

**Tabla 6.2.4.1.** Variables propulsivas del EMI-METHIDE a diferentes temperaturas. Los valores en negrita denotan ausencia de emisión coloidal.

### 6.2.5 BMI-Beti

La búsqueda de electrosprays iónicos de partículas de mayor masa nos lleva ahora a actuar a través del catión, sustituyendo el EMI por el BMI. El catión 1-butyl-3-methylimidazolium, o BMI posee una masa atómica de 139.27 uma, lo que permite potenciar el aumento de masa de las partículas iónicas en regímenes de emisión puramente iónico (si los hubiere) de forma más efectiva que aumentando la masa de anión, ya que la masa del catión es directamente la del monómero, actúa doblemente sobre el dímero y triplemente sobre el trímero.

La partícula EMI combinada con el Beti origina un líquido iónico de relativamente baja tensión superficial si lo comparamos con líquidos de peso molecular tan elevado, lo que lo hace especialmente atractivo para su estudio. No se disponen de medidas relativas a otras propiedades tales como conductividad y viscosidad.

La figura 6.2.5.1 muestra los valores registrados a temperatura ambiente (24 °C), donde observamos un régimen de emisión coloidal dominante con tiempos de vuelo elevado (gotas de gran tamaño) y una pequeña fracción iónica que contribuye leve pero significativamente a la intensidad total emitida. Dicha fracción iónica es similar en cantidad a la emitida en las mismas condiciones (temperatura ambiente) por el EMI-Meti, si bien es este último se aprecia una contribución iónica mayor con voltajes más elevados.

Cuando aumentamos la temperatura a 85 °C (figura 6.2.5.2) la aparición de dos regímenes diferenciados, uno a bajos caudales y voltajes dominado claramente por la emisión coloidal (similar al visto a temperatura ambiente) y de nuevo uno claramente dominado por la emisión iónica (a voltajes elevados) que proporciona corrientes de hasta 2.5  $\mu\text{A}$  y cuya proporción coloidal además de ser menor contiene gotas de menor tamaño (tiempos de vuelo inferiores). Las emisiones registran no obstante con bastante ruido electrónico.

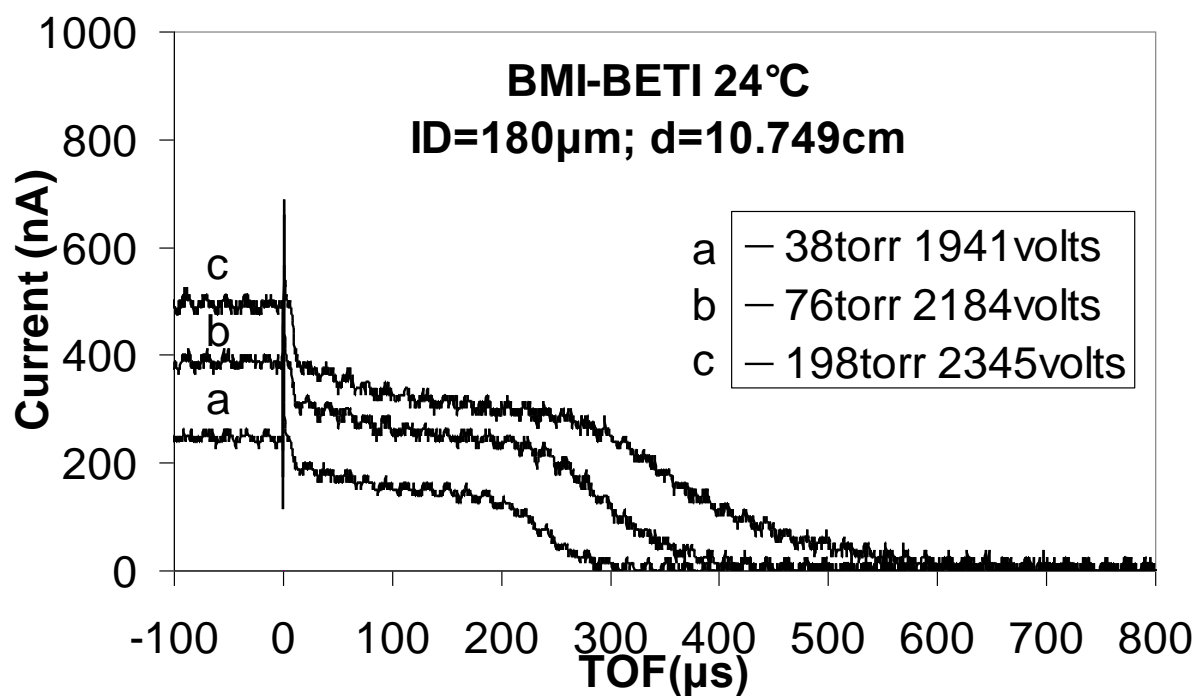
Con el objetivo de aumentar la resolución en la zona iónica, se toma una medida a mayor distancia de vuelo (14.38 cm), que corresponde a la figura 6.2.5.3 y donde se pueden apreciar diferentes escalones. El inconveniente de dicha medida es que no permite registrar toda la corriente iónica emitida, ya que la nube de partículas se abre demasiado a dicha distancia, chocando contra las paredes exteriores de la cámara antes de impactar sobre el colector. Se puede no obstante calcular las masas de los iones, observando que los escalones corresponden al monómero (2.29  $\mu$ s) y al dímero (4.98  $\mu$ s). La aportación del trímero no se aprecia de forma definida, ya que le correspondería un tiempo de vuelo de 6.66  $\mu$ s), pero si se advierte sin embargo un último escalón para un ion pesado en forma de cluster (20.34  $\mu$ s), de unos 11 kDa. De nuevo ha sido considerado en el cálculo de los tiempos de vuelo un 80% del voltaje aplicado.

El dominio de la emisión iónica se acentúa a medida que aumentamos la temperatura (la figura 6.2.5.4 muestra datos a 128 °C con corrientes máximas totales de unos 4  $\mu$ A) aunque la emisión coloidal no se elimina totalmente hasta alcanzar los 204.8 °C (figura 6.2.5.5). A dicha temperatura alcanzamos por primera vez para el BMI-Beti el régimen de emisión puramente iónico. La figura muestra corrientes máximas levemente superiores a 3  $\mu$ A, el hecho de que no se alcancen las máximas emitidas a temperaturas inferiores puede sugerir que en el experimento no se recoge toda la corriente emitida, y que parte de la fracción iónica se abre demasiado chocando contra las paredes de la cámara.

El último experimento con este líquido, recogido en la figura 6.2.5.6, muestra la capacidad para trabajar en modo negativo en ausencia total de gotas. Aunque la figura muestra solamente un registro y contiene abundante ruido electrónico, es evidente que la emisión se realiza exclusivamente de forma iónica, lo cual nos sirve simplemente para comprobar que tal hecho es posible. El interés de poder operar en modo negativo para este líquido consiste nuevamente en el aumento de la masa de las partículas emitidas, de tal manera que el monómero está formado por el Beti en lugar de por el BMI, con una masa casi tres veces más elevada.



Las propiedades propulsivas se recogen nuevamente en una tabla (6.2.5.1) al final de las gráficas, observando interesantes valores de empuje e impulso específico a temperaturas elevadas.



**Figura 6.2.5.1.** Electrosprays de BMI-BETI a 24 °C

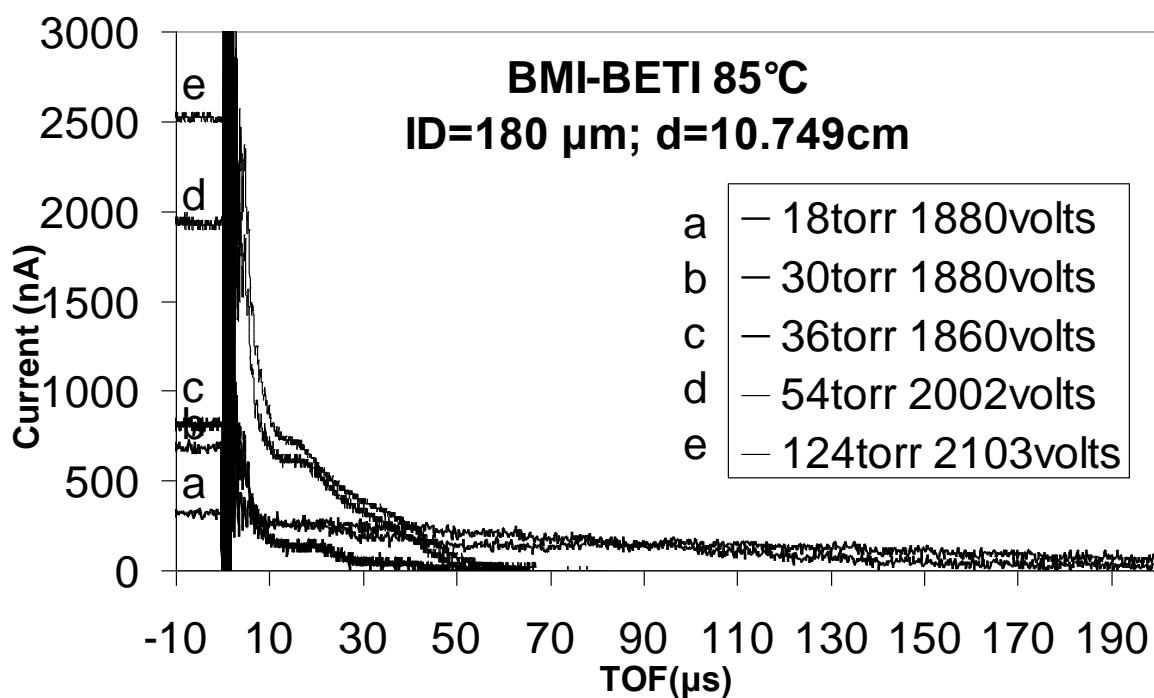


Figura 6.2.5.2. Electrosprays de BMI-BETI a 85 °C

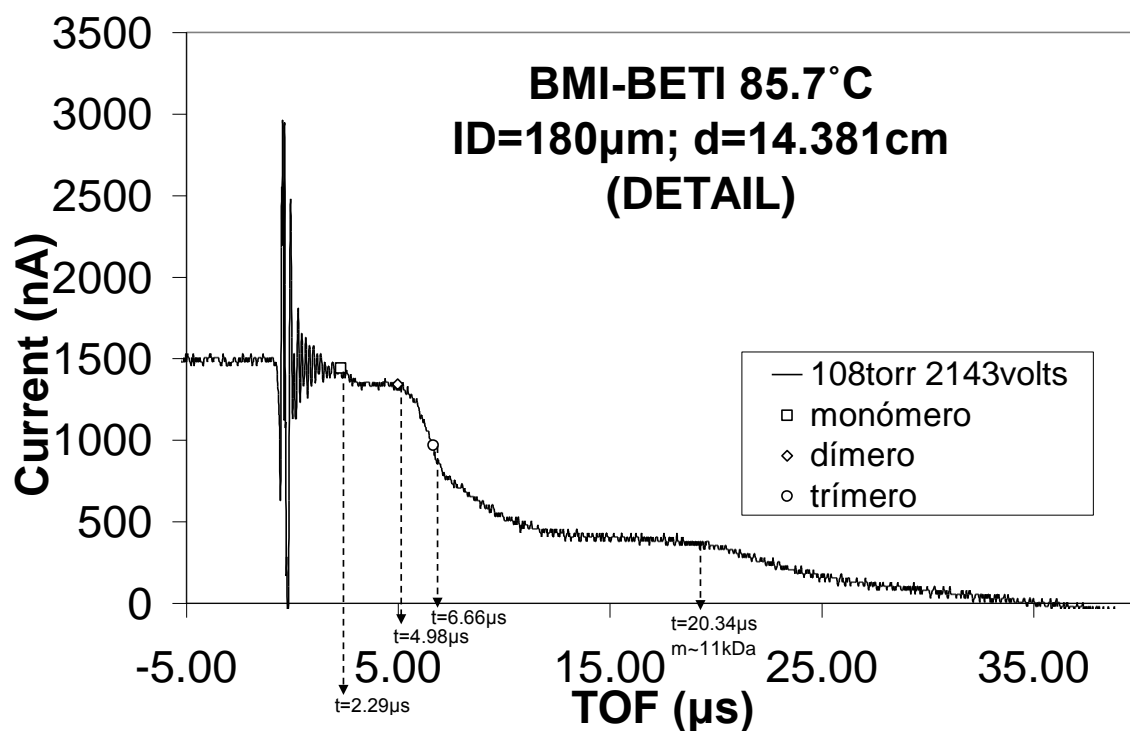
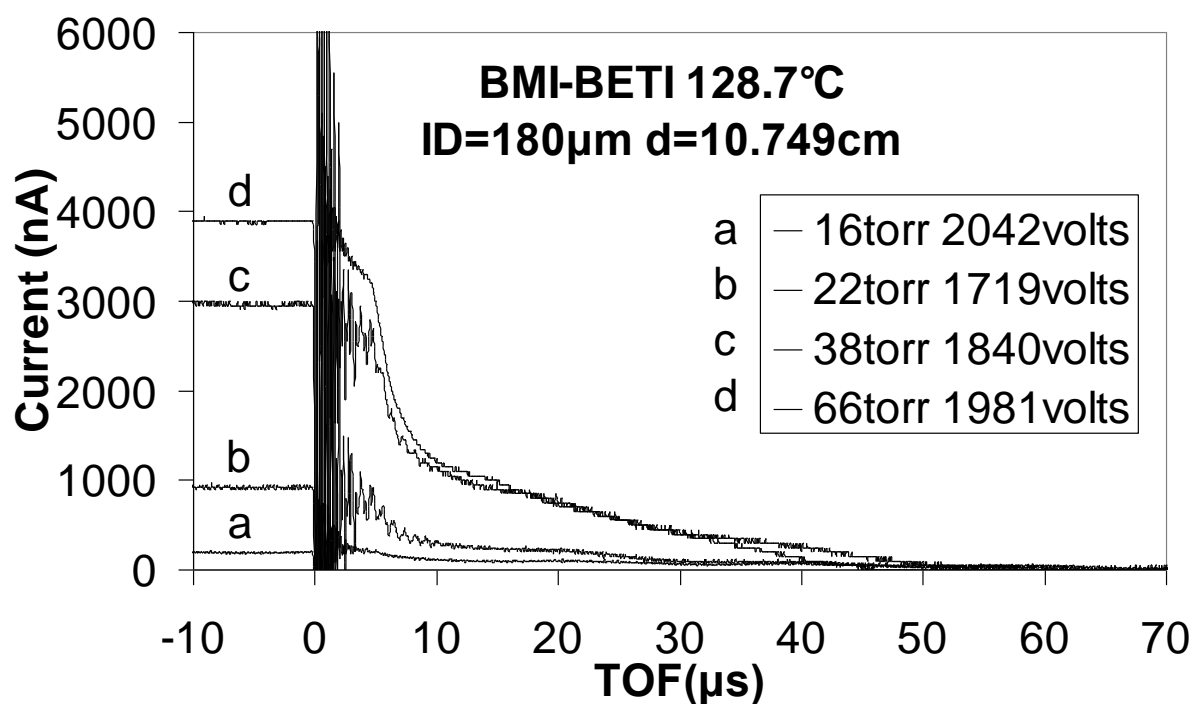
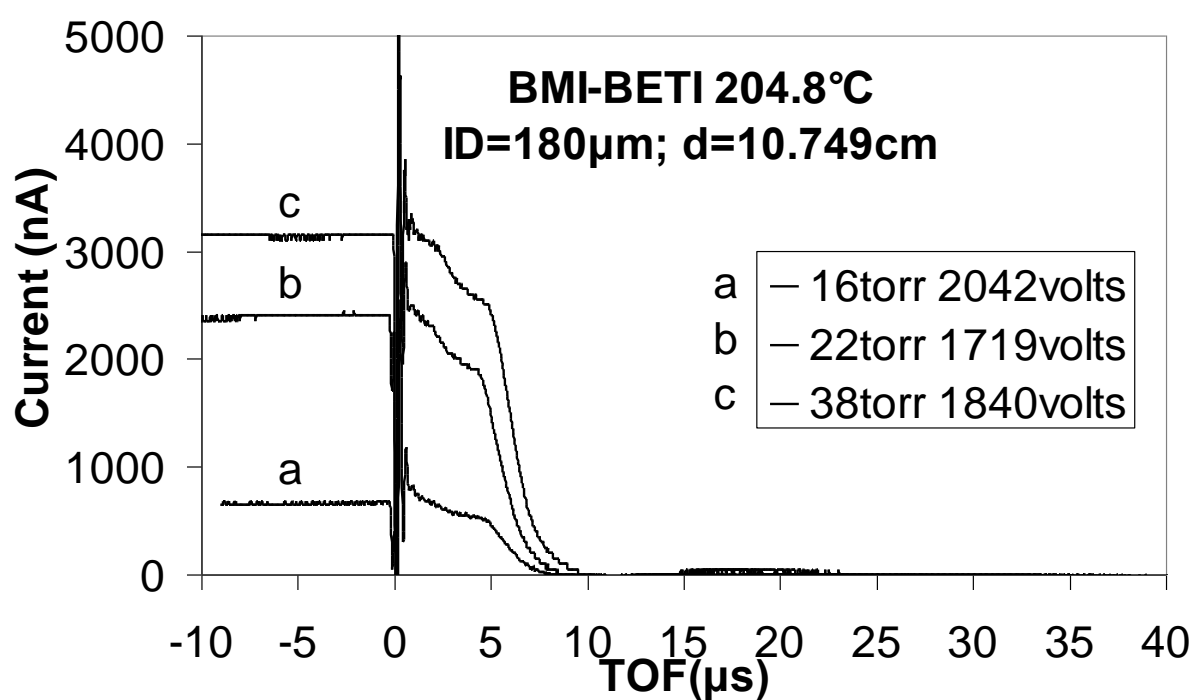


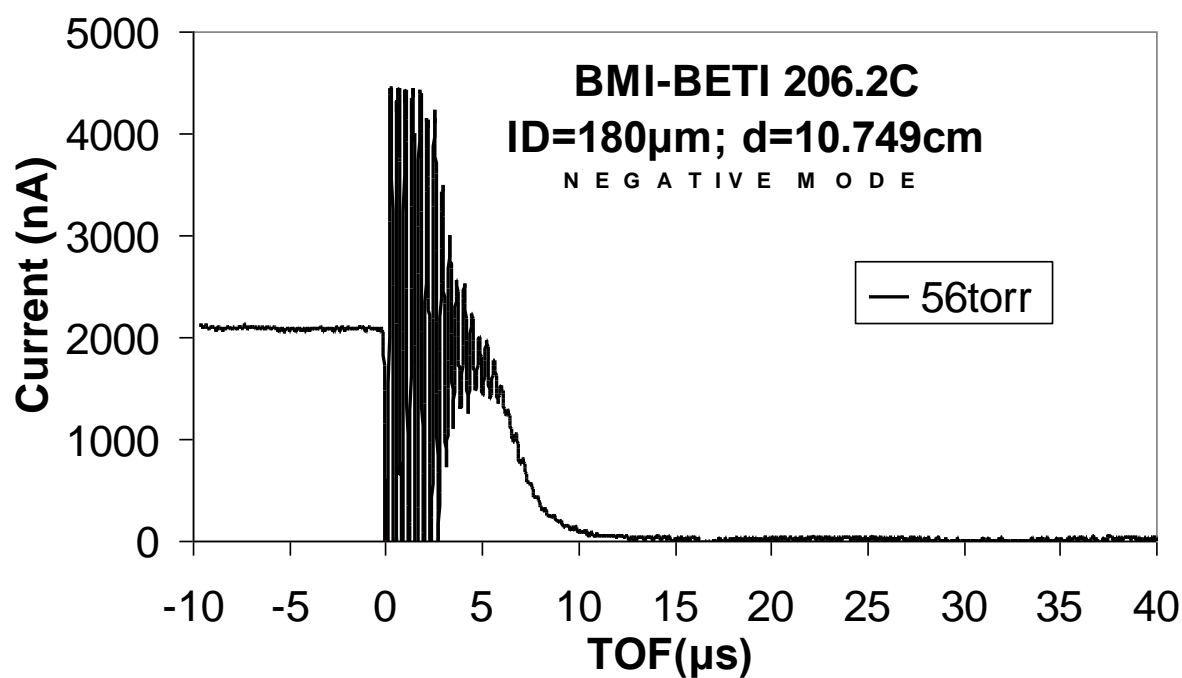
Figura 6.2.5.3. Detalle escalón iónico de electrospray de BMI-BETI a 85.7 °C



**Figura 6.2.5.4.** Electrosprays de BMI- BETI a 128 °C



**Figura 6.2.5.5.** Electrosprays de BMI-BETI a 204.8 °C



**Figura 6.2.5.6.** Electrospays de BMI-BETI en modo negativo a 206.2 °C

T [°C]	P [Torr]	I [nA]	V <sub>ap</sub> [V]	m' [kg/s]	Empuje [μN]	I <sub>sp</sub> [s]	η <sub>p</sub> %
24	38	250	1941	2.945E-09	1.3942	48.25	68.00
	76	388	2184	9.040E-09	3.2693	36.87	69.77
	198	488	2345	2.015E-08	5.4669	27.66	64.81
85.7	18	320	1880	1.255E-09	0.9807	79.66	63.70
	30	687	1880	1.772E-09	1.0775	61.99	25.37
	36	825	1860	3.406E-11	0.2514	752.37	60.46
	54	1984	2002	1.389E-10	0.8159	598.68	60.32
	124	2525	2103	1.632E-10	1.0101	630.74	58.85
128.7	16	195	2042	9.427E-11	0.2135	230.82	60.69
	22	925	1719	1.029E-10	0.3779	374.17	43.61
	38	2950	1840	3.51E-10	1.3897	403.54	50.68
	66	3900	1981	3.672E-10	1.6463	456.97	47.76
<b>204.8</b>	<b>16</b>	<b>650</b>	<b>2042</b>	<b>7.327E-12</b>	<b>0.1350</b>	<b>1878.06</b>	<b>93.69</b>
	<b>22</b>	<b>2400</b>	<b>1719</b>	<b>2.072E-11</b>	<b>0.3930</b>	<b>1933.19</b>	<b>90.33</b>
	<b>38</b>	<b>3150</b>	<b>1840</b>	<b>3.559E-11</b>	<b>0.6113</b>	<b>1751.22</b>	<b>90.60</b>

**Tabla 6.2.5.1.** Variables propulsivas del BMI-BETI en modo positivo a diferentes temperaturas. Los valores en negrita denotan ausencia de emisión coloidal

### 6.2.6 DMPI-Beti

En base a los buenos resultados obtenidos por el BMI-Beti, están sin embargo al límite viable de implementación, ya que a temperaturas superiores a los 250 °C aproximadamente los líquidos estudiados empiezan a comportarse de forma inestable. Habiendo alcanzado un régimen iónico puro con el BMI-Beti a los 205 °C parece razonable pensar que podemos estar cerca del límite de condiciones de emisión en ausencia de gotas. De esta forma, resulta de interés cambiar el BMI por otro catión de peso molecular similar y pequeñas variaciones en el resto de las propiedades físicas. Así pues sustituimos el BMI por el 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium, comúnmente conocido como DMPI, que tiene la misma masa molecular que el BMI y tensión superficial y densidad levemente superiores.

El comportamiento a temperatura ambiente del DMPI-Beti es similar al del BMI-Beti tal y como era de esperar. La figura 6.2.6.1 muestra los experimentos realizados a 19.5 °C y los valores representados son comparables a los de la figura equivalente para el BMI-Beti (figura 6.2.5.1). Para el caso del DMPI-Beti se observa una corriente total emitida algo inferior y una contribución iónica también sensiblemente más baja, lo cual puede ser debido a la menor temperatura a la cual está realizado el experimento para el DMPI-Beti. Las pequeñas diferencias entre el resto de propiedades de medidas o conocidas (tensión superficial y densidad algo superiores) también contribuyen a explicar la dificultad de emisión iónica.

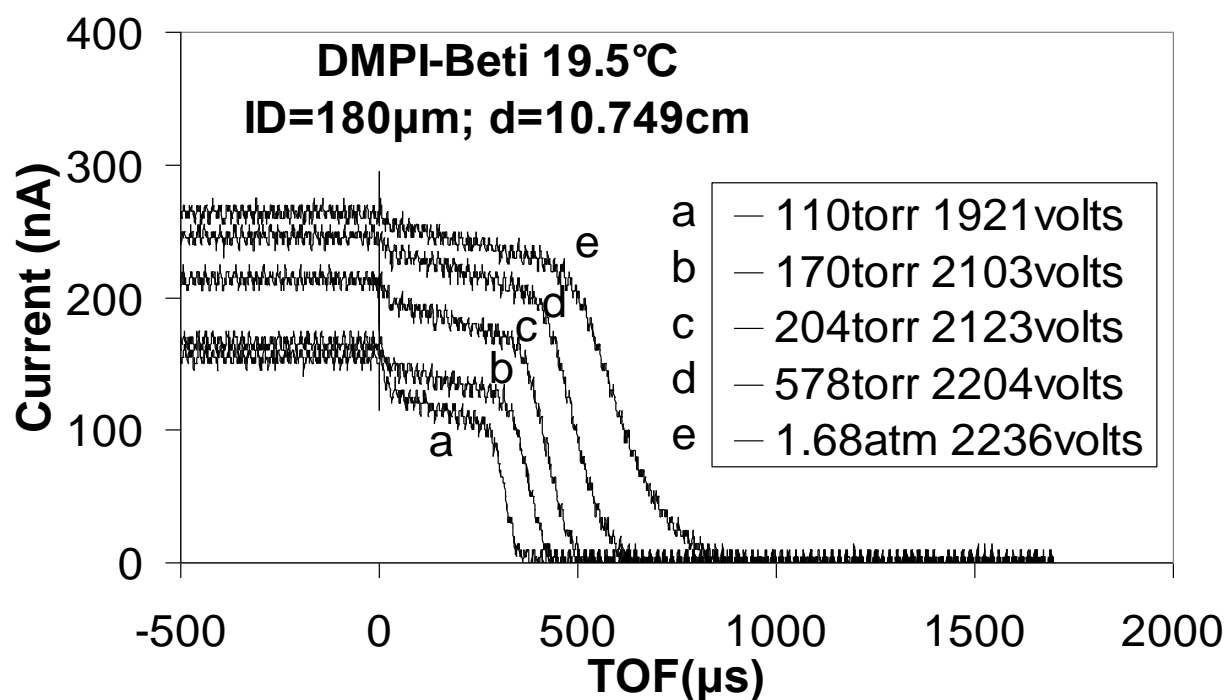
De nuevo al aumentar la temperatura a 134.3 °C (similar pero levemente superior que en el caso anterior del BMI-Beti) encontramos un régimen dominado por la emisión iónica. La masa del monómero y del dímero son fácilmente medibles a partir de los escalones de la figura de detalle (6.2.6.3) tomada a distancia de vuelo mayor para aumentar la resolución.

Al seguir aumentando la temperatura encontramos el primer régimen iónico puro a 212 °C (de nuevo un poco por encima sobre de la temperatura de condiciones

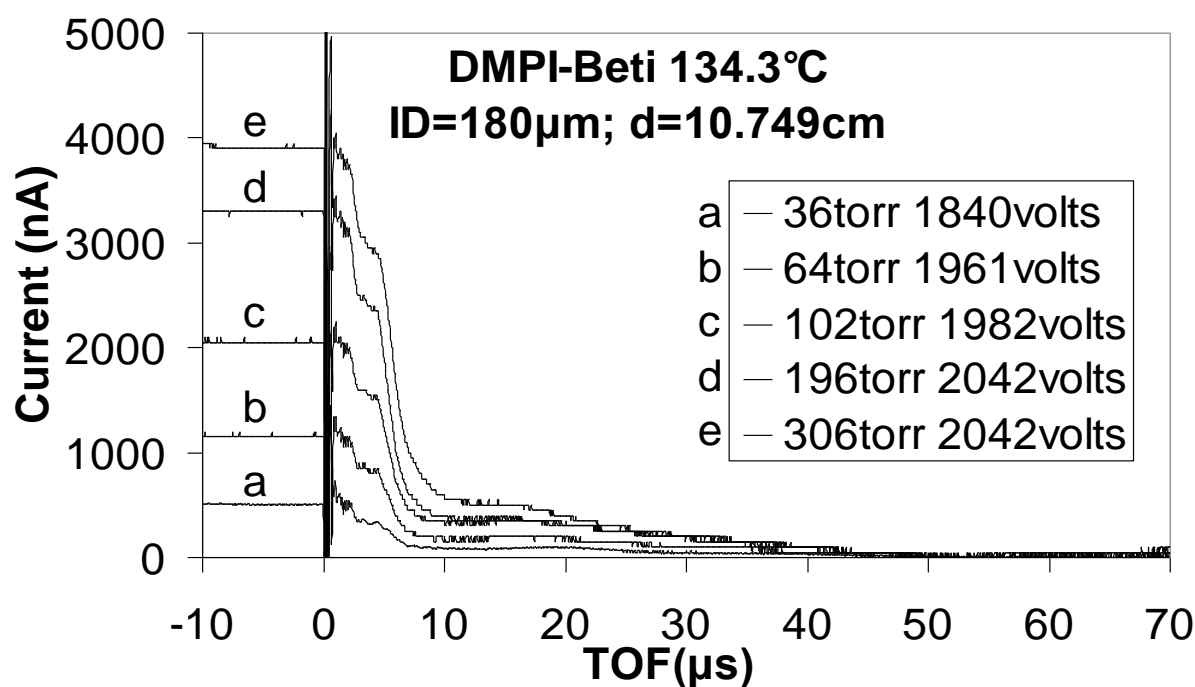
de emisión equivalente para el BMI-Beti), con unas corrientes máximas aproximadas de 3.6  $\mu\text{A}$ .

Respecto al modo negativo, sólo se ha conseguido llegar a temperaturas de 134.3 °C, encontrando regímenes dominados por la emisión iónica, pero con presencia de gotas. Es de esperar no obstante, que al calentar el líquido hasta temperaturas similares a las del BMI-Beti en modo negativo, se encontraran nuevamente emisiones iónicas sin gotas.

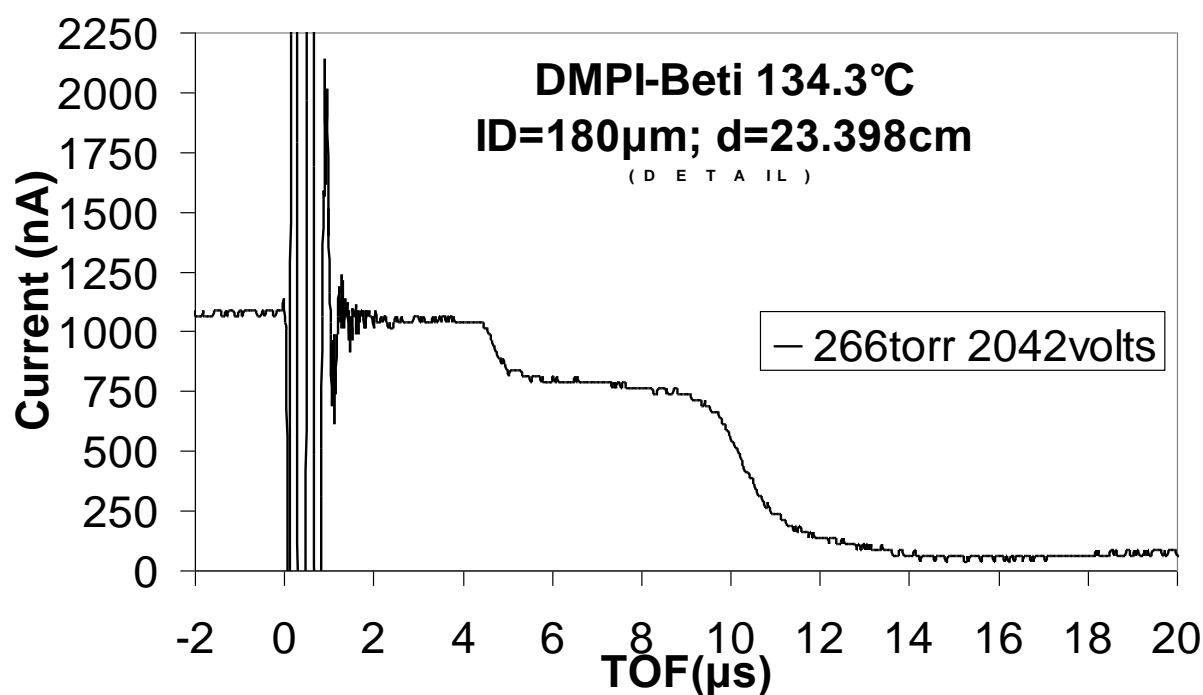
Las variables propulsivas calculadas muestran (tabla 6.2.6.1) de nuevo valores interesantes para los casos de elevadas temperaturas (regímenes iónicos), con órdenes de magnitud similares a los calculados para el líquido anterior. Adicionalmente se presentan también los cálculos para el modo negativo (tabla 6.2.6.2) donde se observan impulsos específicos y rendimientos propulsivos bajos, como consecuencia de la presencia simultánea de gotas e iones. Los elevados empujes obtenidos de nuevo corresponden a la emisión de gotas.



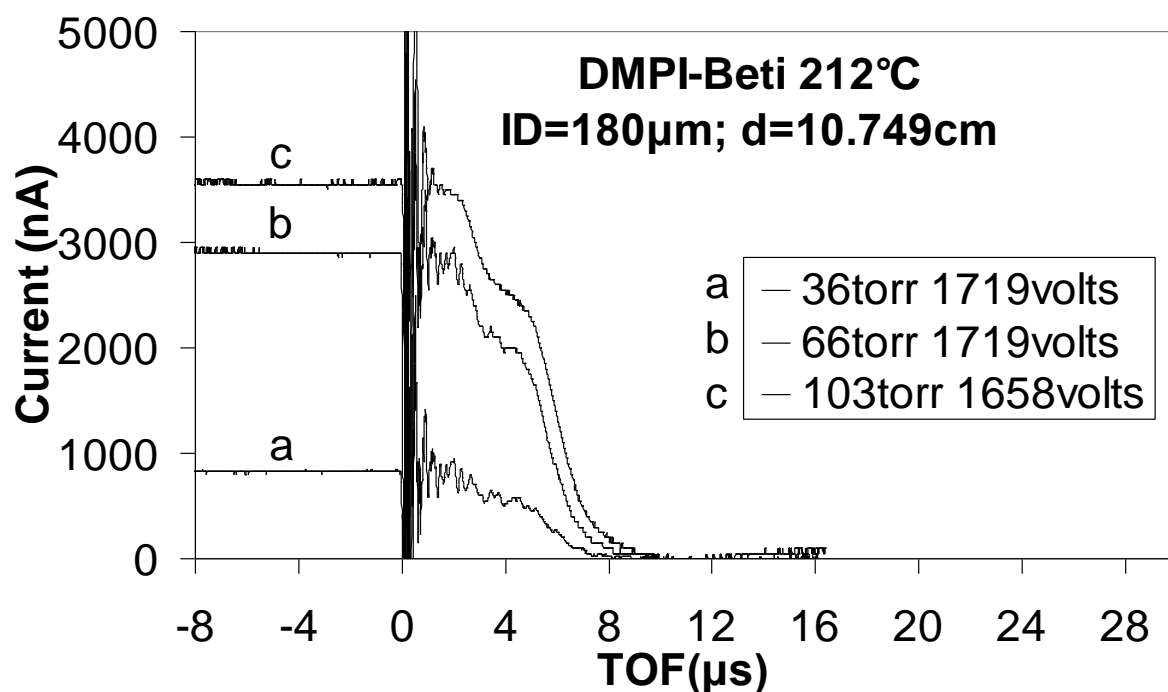
**Figura 6.2.6.1.** Electrosprays de DMPI-Beti a 19.5 °C



**Figura 6.2.6.2.** Electrosprays de DMPI-Beti a 134.5 °C

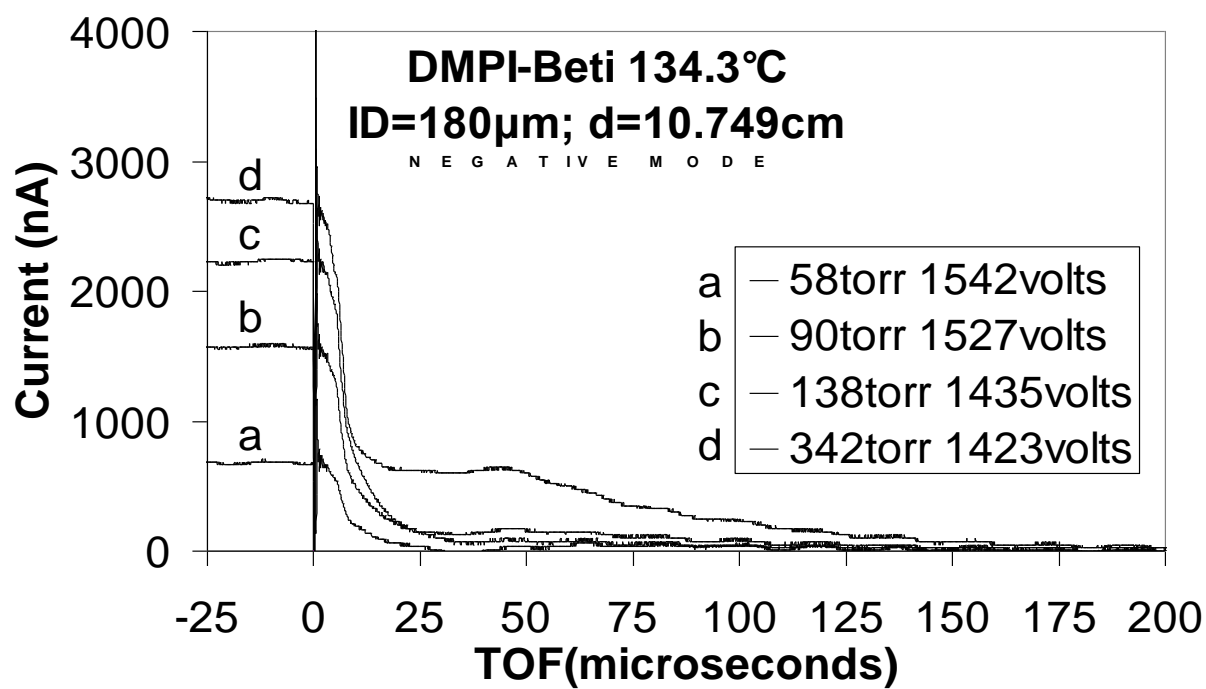


**Figura 6.2.6.3.** Detalle de electrosprays de DMPI-Beti a 19.5 °C y 23.4 cm de distancia de vuelo



**Figura 6.2.6.4.** Electrosprays de DMPI-Beti a 212°C





**Figura 6.2.6.5.** Electrosprays de DMPI-Beti en modo negativo a 134.3 °C

T [°C]	P [Torr]	I [nA]	V <sub>on</sub> [V]	m' [kg/s]	Empuje [μN]	I <sub>sp</sub> [s]	η <sub>p</sub> %
19.5	110	155	1921	3.730E-09	1.3208	36.10	78.55
	114	155	2123	5.753E-09	1.7668	31.31	82.45
	170	165	2103	6.784E-09	2.0004	30.06	85.00
	204	215	2123	1.166E-08	3.0281	26.46	86.11
	578	245	2204	2.018E-08	4.4267	22.36	89.90
	1277	265	2236	3.482E-08	6.0782	17.79	89.53
134.3	36	512.5	1840	4.019E-11	0.1730	438.86	39.49
	64	1150	1961	8.325E-11	0.3914	479.20	40.79
	102	2050	1982	1.552E-10	0.7169	470.92	40.75
	196	3300	2042	1.676E-10	0.9646	586.82	41.20
	306	3600	1921	1.501E-10	0.9875	670.50	46.96
	306	3760	2042	2.124E-10	1.2355	592.94	46.80
212	36	825	1719	<b>6.712E-12</b>	<b>0.1296</b>	1967.78	88.18
	66	2900	1719	<b>2.388E-11</b>	<b>0.4565</b>	1948.50	87.52
	103	3550	1739	<b>3.241E-11</b>	<b>0.6172</b>	1941.25	95.19

**Tabla 6.2.6.1.** Variables propulsivas del DMPI-Beti en modo positivo a diferentes temperaturas. Los valores en negrita denotan ausencia de emisión coloidal.

T [°C]	P [Torr]	I [nA]	V <sub>on</sub> [V]	m' [kg/s]	Empuje [μN]	I <sub>sp</sub> [s]	η <sub>p</sub> %
134.3	58	687	1542	2.148E-10	0.2926	138.87	18.81
	90	1575	1527	3.068E-10	0.6357	211.18	27.38
	138	2250	1435	6.033E-10	0.9180	155.10	21.63
	342	2700	1423	1.716E-09	1.9179	113.95	27.90
	342	2730	1571	1.393E-09	1.7582	128.68	25.88

**Tabla 6.2.6.2.** Variables propulsivas del DMPI-Beti en modo negativo a diferentes temperaturas.

### 6.2.7 DMPI-Methide

Forzando los límites de las propiedades físicas que nos han permitido alcanzar regímenes iónicos de emisión, estudiamos de nuevo la sustitución de anión en el líquido anterior para aumentar la masa. Así, combinamos ahora el DMPI con el Tris(trifluoromethylsulfonyl)methide (conocido comúnmente como Methide) que tiene aproximadamente 21 una más que el anterior ion (Betí).

Las propiedades físicas de este nuevo líquido se disparan, obteniendo una viscosidad desmesuradamente elevada (726 cP) y una conductividad muy baja (0.046 S/m) con respecto a los líquidos anteriormente estudiados. Las condiciones no son por tanto las más propicias para encontrar grandes emisiones iónicas. Los resultados obtenidos de la experimentación con este líquido junto con los del EMI-Betí han sido discutidos brevemente en Romero-Sanz 2003 y 2005.

La elevada viscosidad del DMPI-Methide a temperatura ambiente hace que sea muy difícil conseguir hacerlo fluir a través del tubo capilar con caudal suficiente como para formar un cono de Taylor estable y constante. Por ello tenemos que calentar levemente el líquido, hasta los 28 °C para conseguir el primer electrospray estable de dicha sustancia, lo cual ocurre a una presión de 76 Torr (el resto de registros a dicha temperatura corresponden a electrosprays igualmente estables).

La figura 6.2.7.1 muestra los valores registrados a dicha temperatura, observando un régimen puramente coloidal (sin presencia alguna de iones) con un rango de operación muy limitado y corrientes emitidas que no llegan a los 100 nA. El tamaño de las gotas emitidas es muy grande, como se aprecia a través el elevado tiempo de vuelo registrado, que llega hasta incluso hasta 1 ms.

A la temperatura de 47 °C (figura 6.2.7.2), encontramos los primeros iones, aunque en proporción muy pequeña respecto de las cantidad de gotas (de tamaño levemente inferior a las de 28 °C). Las corrientes totales son

sensiblemente superiores, levemente por encima de los 300  $\mu\text{A}$ . El mismo patrón de comportamiento se observa a 77 °C, como se muestra en la figura 6.2.7.3 (fracciones iónicas cada vez más grandes aunque todavía pequeñas, corrientes totales más elevadas y gotas algo más pequeñas).

Tenemos que calentar hasta los 119 °C (figura 6.2.7.4) para encontrar las primeras emisiones iónicas considerables. De nuevo observamos condiciones mixtas de operación (coloides e iones simultáneamente) con dos regímenes de emisión diferenciados. Uno a bajos voltajes dominado por gotas lentas y pesadas y con muy pocos iones y otro régimen con una fracción iónica muy dominante a elevados voltajes (llegando hasta casi 2  $\mu\text{A}$  de emisión total) y nuevamente una fracción de gotas pequeñas en torno a 30  $\mu\text{s}$ .

La emisión iónica en dichas condiciones sigue estando dominada por el dímero (un 60% aproximadamente es debida al dímero) aunque en proporción mucho menor que para otras sustancias tales como el EMI-Beti (donde el dímero llegaba al 80%). El detalle de los escalones iónicos puede apreciarse más fácilmente en la gráfica de detalle (figura 6.2.7.5) tomada a distancia de vuelo superior.

Desgraciadamente, la temperatura máxima a la que se consiguió estabilizar el DMPI-Methide fue de 142 °C (figura 6.2.7.6). A dicha temperatura vemos nuevamente como aumenta la fracción iónica, pero no conseguimos eliminar la presencia de gotas. A pesar de que se observa la misma tendencia que en los líquidos anteriores en cuanto a los tipos de emisión en función de la temperatura y en la dependencia en sus constantes físicas, el líquido resultó incapaz de soportar temperaturas muy superiores, y por lo tanto fue incapaz de lograr emisiones puramente iónicas.

Las variables propulsivas mostradas en la tabla 6.2.7.1 muestran empujes y rendimientos elevados para las condiciones de emisión coloidal, pero asociadas como era de esperar, a impulsos específicos muy bajos. Al aumentar la fracciones iónicas conseguimos aumentar algo dicho impulso específico, pero no

lo suficiente como para considerarlo interesante en aplicaciones de propulsión, ya que la gran cantidad de gotas lentas emitidas sigue siendo dominante, empeorando además el rendimiento propulsivo como consecuencia de polidispersidad resultante.

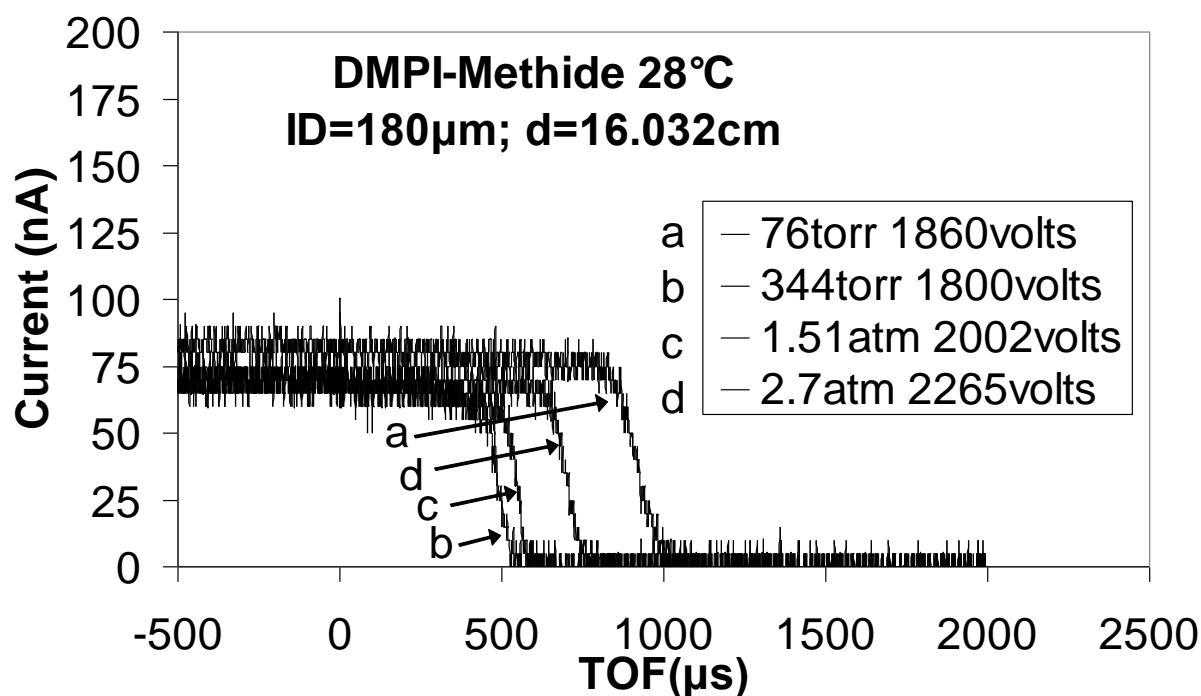


Figura 6.2.7.1. Electrosprays de DMPI-Methide a 28 °C

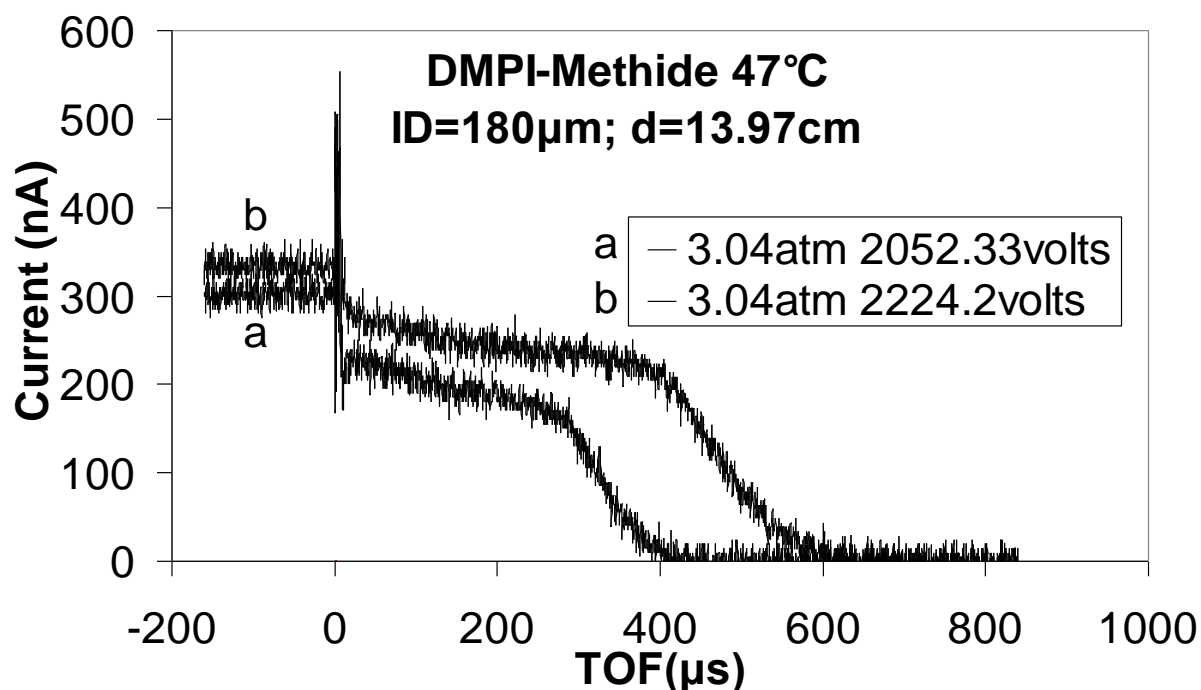
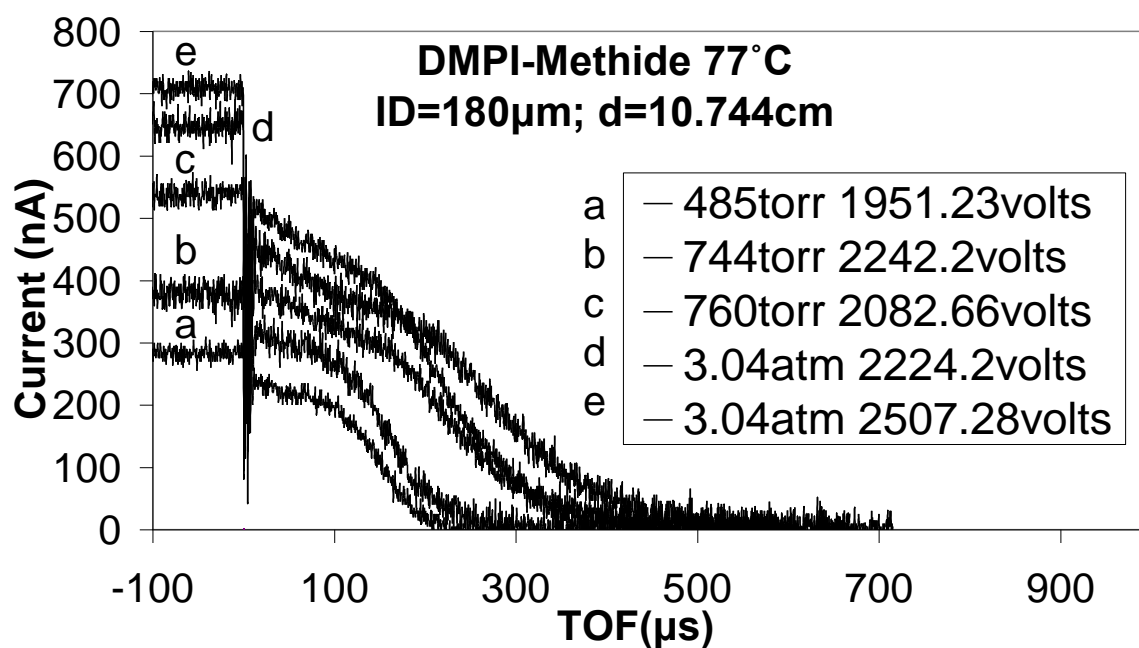
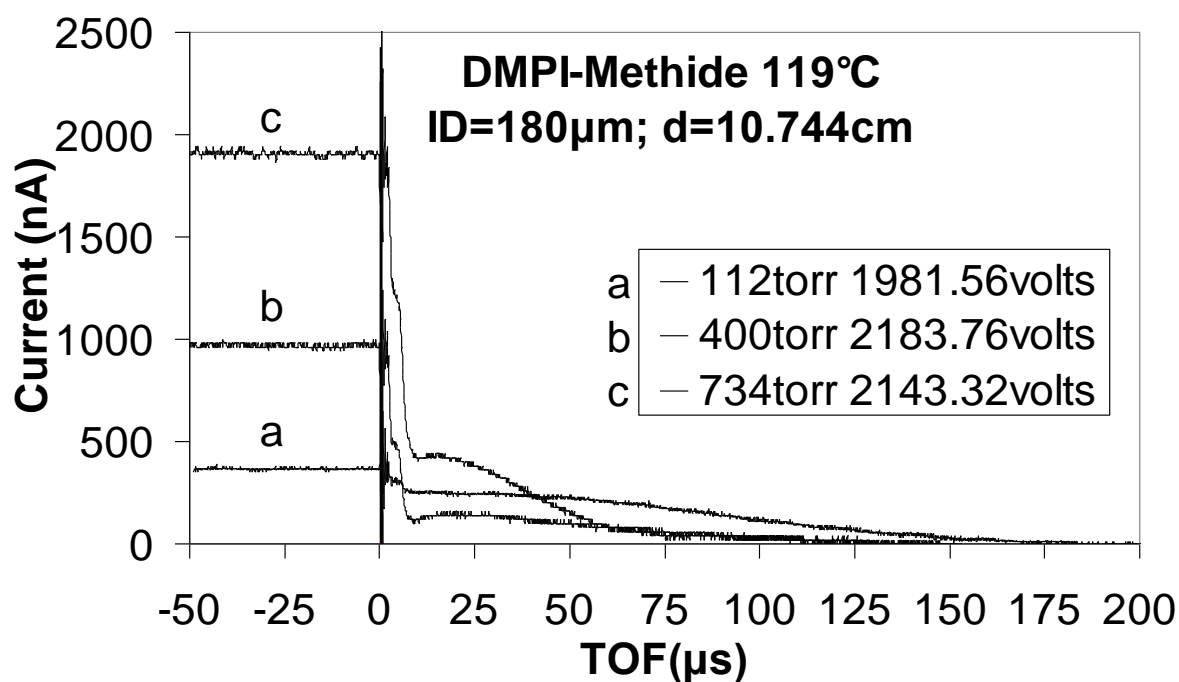


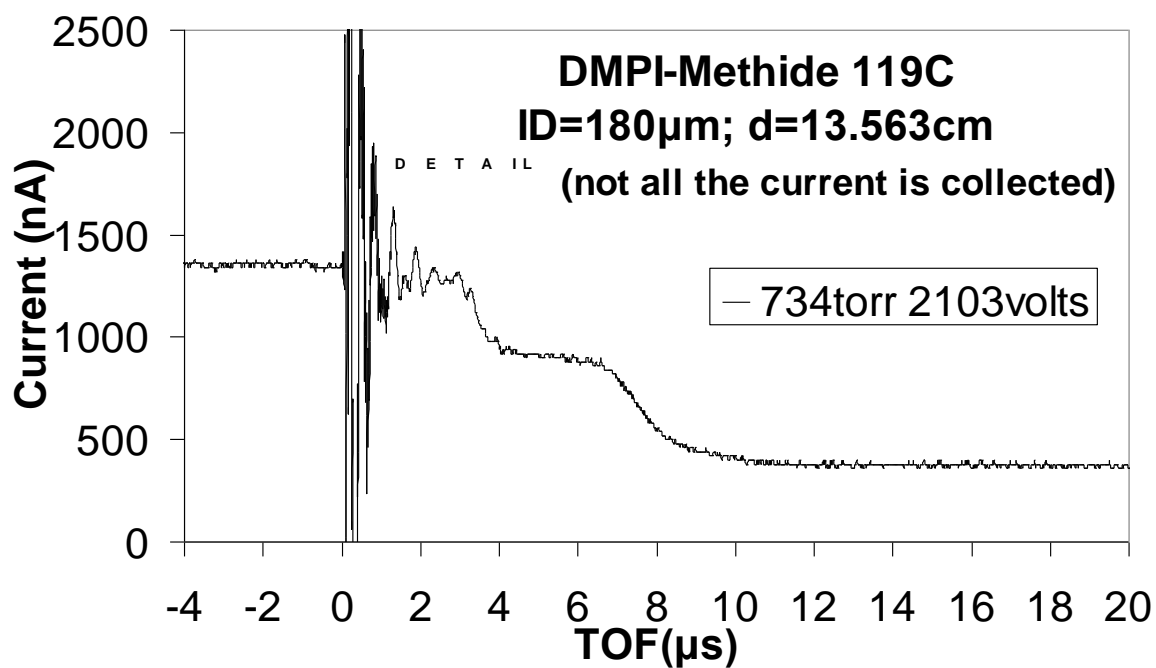
Figura 6.2.7.2. Electrosprays de DMPI-Methide a 47 °C



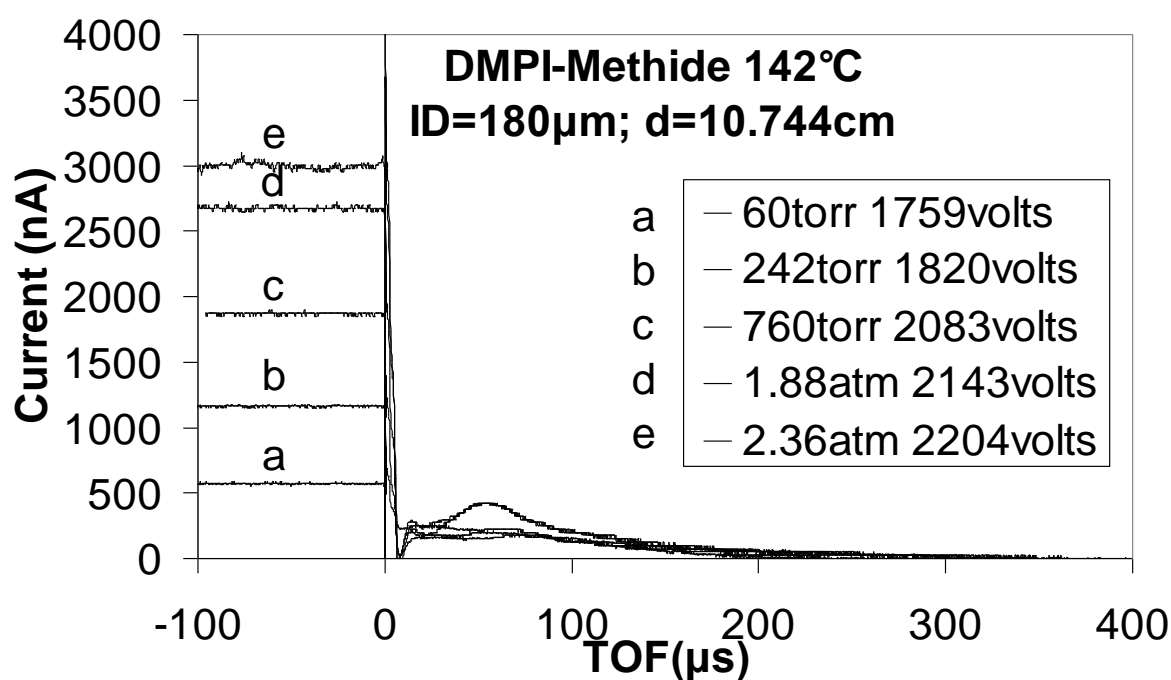
**Figura 6.2.7.3.** Electrosprays de DMPI-Methide a 77 °C



**Figura 6.2.7.4.** Electrosprays de DMPI-Methide a 119 °C



**Figura 6.2.7.5.** Detalle de electrospray de DMPI-Methide a 119 °C a larga distancia de vuelo



**Figura 6.2.7.6.** Electrosprays de DMPI-Methide a 142 °C

T [°C]	P [Torr]	I [nA]	V <sub>ap</sub> [V]	m' [kg/s]	Empuje [μN]	I <sub>sp</sub> [s]	η <sub>p</sub> %
28	76	82.5	1860	9.529E-09	1.6806	17.98	96.58
	344	70	1800	2.130E-09	0.7075	33.87	93.28
	1148	70	2002	2.957E-09	0.8848	30.50	94.47
	2052	75	2265	5.956E-09	1.3755	23.54	93.49
47	2310	340	2102.88	9.848E-09	3.2468	33.61	74.85
	2310	340	2053.33	1.149E-08	3.4601	30.69	74.60
	2310	295	2224.2	4.756E-09	2.1061	45.14	71.06
77	485	280	1951.23	1.737E-09	1.2269	72.02	79.32
	744	380	2242.2	3.396E-09	2.0507	61.56	72.67
	760	534	2082.66	7.546E-09	3.1551	42.62	59.31
	1064	566	2224.2	7.797E-09	3.4401	44.97	60.28
	2310	641	2224.2	1.419E-08	4.7537	34.14	55.84
	2310	705	2507.28	1.242E-08	5.0263	41.26	57.55
119	112	370	1981.56	9.801E-10	0.9359	97.34	60.94
	400	970	2183.76	3.474E-10	0.5528	162.21	20.76
	734	1910	2143.32	4.877E-10	1.0948	228.82	30.02
142	60	575	1759	1.11E-09	0.9305	85.47	38.57
	242	1162.5	1820	2.002E-09	1.1061	56.32	14.44
	760	1875	2083	1.506E-09	1.2563	85.01	13.41
	1429	2675	2143	3.245E-09	2.2277	69.98	13.34
	1794	2975	2204	2.622E-09	2.0632	80.21	12.38

**Tabla 6.2.7.1.** Variables propulsivas del DMPI-Methide a diferentes temperaturas.



### 6.2.8 Cyphos TfO<sub>2</sub>N

Lejos de las condiciones más propicias para la emisión iónica, existe una familia de líquidos iónicos con cation Trihexyltetradecylphosphonium, (comercializado por Cytec dentro de una amplia gama de especies basadas en cationes de la forma  $QR_3P^+$ , donde R y P son grupos alquil, conocidas como cyphos) caracterizada por una elevada viscosidad como consecuencia del elevado peso molecular de dicho ion (483 uma).

Resulta por tanto de interés el estudio de algunos de estos líquidos en esta tesis con el objetivo de encontrar las condiciones límite de emisión iónica, así como el de finalizar la exploración de regímenes de emisión de los diferentes tipos de líquidos iónicos.

La combinación del Cyphos con el TfO<sub>2</sub>N da un líquido iónico de moderada tensión superficial y relativamente baja densidad a pesar de la elevada viscosidad. Otra particularidad es el peso molecular del TfO<sub>2</sub>N (312 uma), que no está tan alejado del peso del catión como ocurre en el resto de líquidos estudiados. Todo ello hace adicionalmente atractivo el estudio de este líquido iónico.

A temperatura ambiente (24 °C) los electrosprays formados a partir de este líquido (ver figura 6.2.8.1) se comportan emitiendo gotas de gran tamaño y corrientes totales bajas (máximas en torno a 160 nA). La ausencia de iones emitidos es total tal y como era de esperar en base a experimentos con líquidos anteriores. Al empezar a calentar el líquido (ver figura 6.2.8.2, correspondiente a 53.4 °C) se observa un aumento de la corriente total emitida, así como un grupo de gotas lentas y pesadas (similares a las vistas a temperatura ambiente) y un segundo escalón con tiempos de vuelo muy variables asociado a una emisión muy polidispersa de diferentes tipos de tamaño de gotas, pero sin observar de momento ningún tipo de ión.

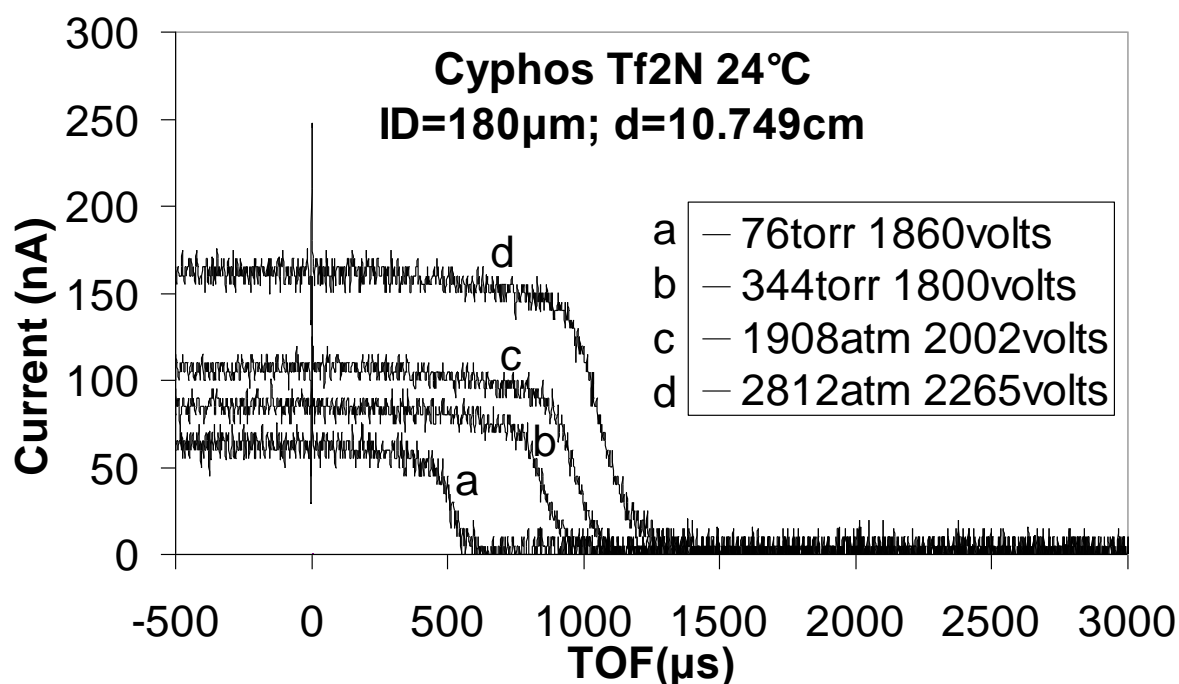
Temperaturas muy elevadas (130.1 °C, en la grafica 6.2.8.3) muestran por primera vez un pequeño escalón debido a iones. Observamos por primera vez dos regímenes diferentes. El primero se produce a elevados voltajes con elevadas corrientes (cuyas máximas sobrepasan los 1.3  $\mu\text{A}$ ), y está compuesto por una pequeña fracción de corriente iónica debida probablemente a un monómero y dímero bastante pesado, y por una larga cola polidispersa de masas ya muy elevadas que se confunden con la emisión coloidal. A voltajes más bajos se observa el segundo régimen, donde la emisión iónica desaparece completamente y la componente coloidal produce corrientes mucho más bajas, del orden de pocos cientos de nA. La diferenciación entre ambos regímenes se hace probablemente más explícita al calentar el líquido hasta los 160 °C (ver figura 6.2.8.4).

Para corroborar las observaciones de emisión iónica, se toma una medida adicional a larga distancia, sin recoger toda la corriente, pero con mayor resolución, que se presenta en la gráfica 6.2.8.5. Se observa una pequeña aportación de monómero (4.22  $\mu\text{s}$ ) y una más abundante del dímero (6.86  $\mu\text{s}$ ), no se advierte emisión definida para la trímero, aunque si una larga cola polidispersa.

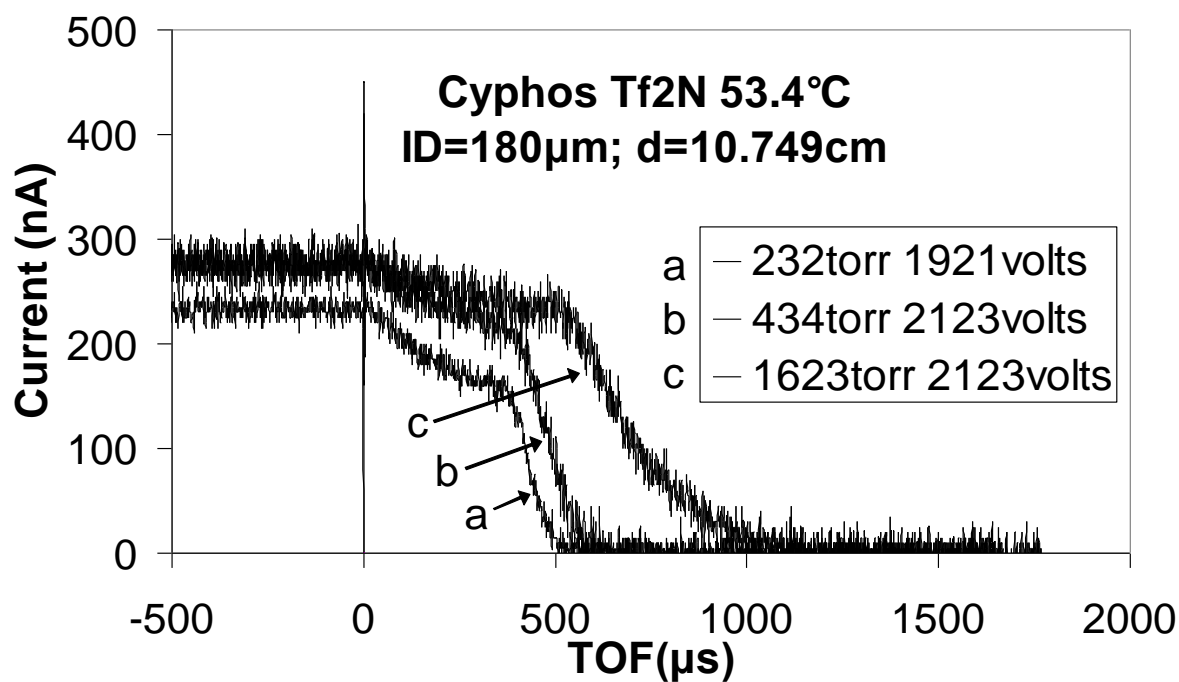
Calentar el líquido hasta condiciones máximas (209.6 °C, mostrado en la figura 6.2.8.6) potencia la leve desaparición de la componente coloidal, aunque no se consigue acabar con ella en ninguna de la condiciones de operación exploradas.

El régimen de emisión negativo, es bastante parecido en lo que se refiere a emisiones totales (componente iónica y coloidal) y difiere de su homólogo únicamente en el menor tiempo de vuelo registrado de las partículas más ligeras, como corresponde a la presencia de un anión menos pesado que el catión del régimen positivo de emisión, tal y como puede observarse en la exploración realizada a 160 °C y mostrada en la gráfica 6.2.8.7. La componente iónica parece a primera vista más importante que en el modo positivo, aunque es probable que un dímero y trímero más ligeros provoquen que se confundan menos con las gotas más pequeñas.

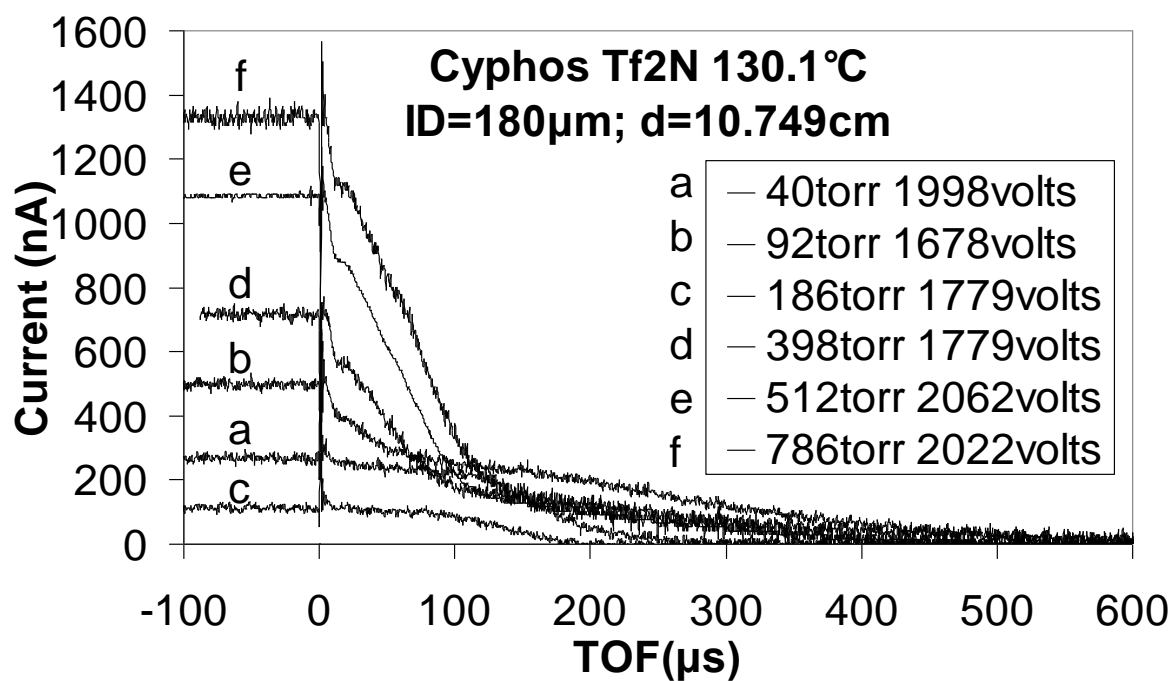
Respecto a las variables propulsivas mostradas en las tabla 6.2.8.1 y 6.2.8.2, los valores que se obtienen en el régimen coloidal puro (o con leve presencia de iones) a bajas temperaturas parecen a priori interesantes (empujes de hasta 6.6  $\mu\text{N}$  y rendimientos propulsivos elevados), sin embargo los modestos impulsos específicos mostrados (inferiores en todos los casos a los 100s) desaconsejan su implantación en propulsión eléctrica sin un postacelerador de muy elevado voltaje.



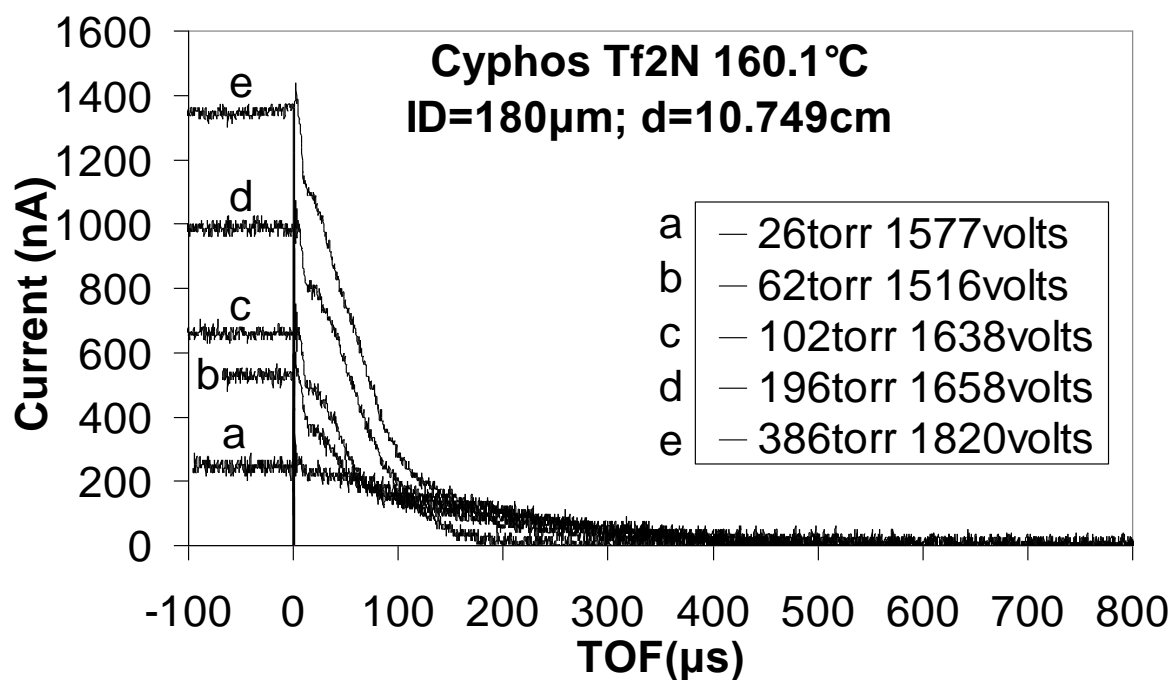
**Figura 6.2.8.1.** Electrospays de Cyphos-TfO<sub>2</sub>N a 24 °C



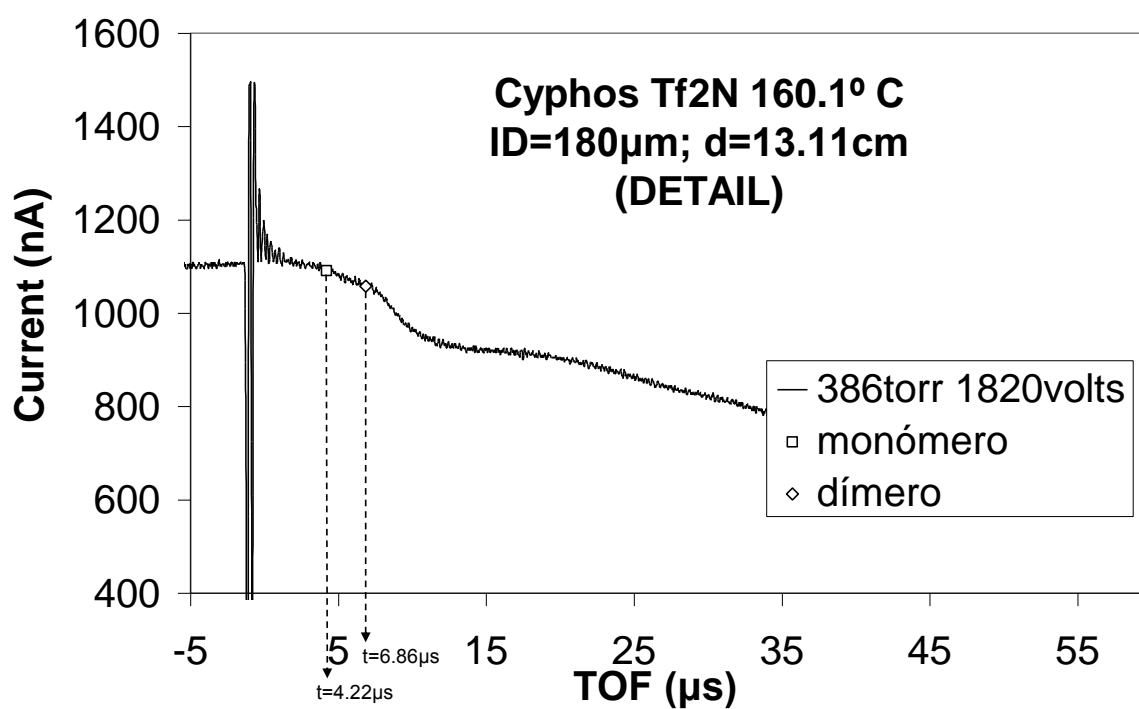
**Figura 6.2.8.2.** Electrosprays de Cyphos-TfO<sub>2</sub>N a 53.4 °C



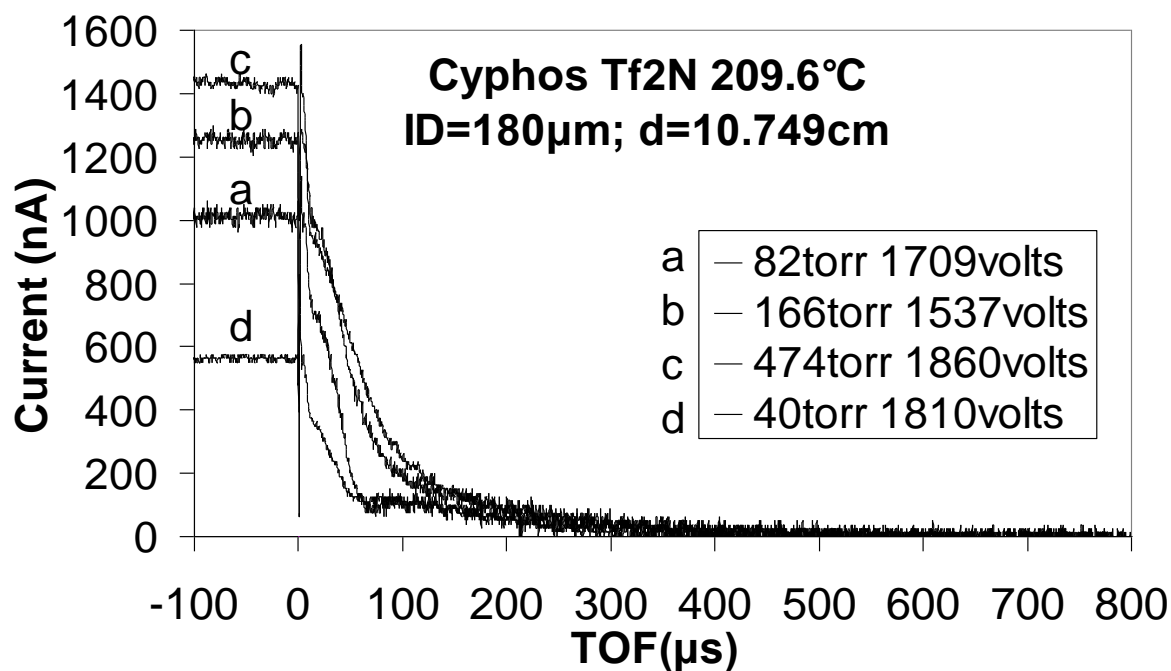
**Figura 6.2.8.3.** Electrosprays de Cyphos-TfO<sub>2</sub>N a 130.1 °C



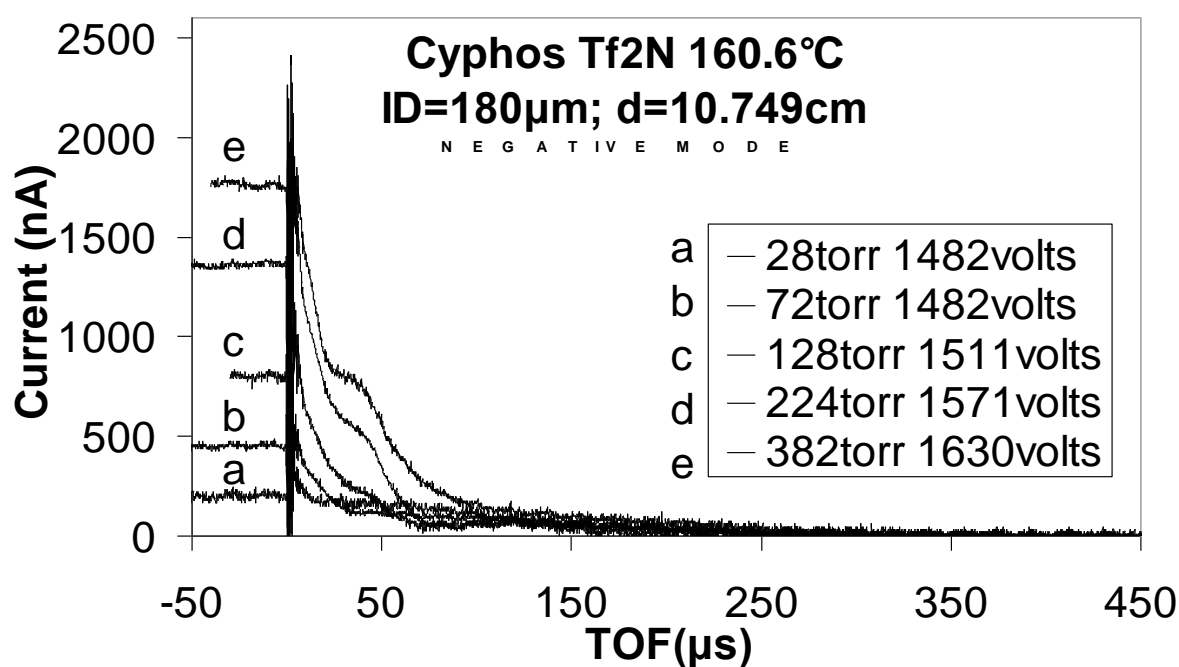
**Figura 6.2.8.4.** Electrosprays de Cyphos-TfO<sub>2</sub>N a 160.4 °C



**Figura 6.2.8.5.** Electrosprays de Cyphos-TfO<sub>2</sub>N a 209.6 °C



**Figura 6.2.8.6.** Electrosprays de Cyphos-TfO<sub>2</sub>N a 209.6 °C



**Figura 6.2.8.7.** Electrosprays de Cyphos-TfO<sub>2</sub>N en modo negativo a 160.6 °C

T [°C]	P [Torr]	I [nA]	V <sub>ap</sub> [V]	m' [kg/s]	Empuje [μN]	I <sub>sp</sub> [s]	η <sub>p</sub> %
24	76	65	1860	4.919E-09	1.0521	21.80	93.05
	344	85	1800	1.805E-08	2.3192	13.10	97.38
	1908	110	2002	3.149E-08	3.6374	11.77	95.38
	2812	160	2265	6.967E-08	6.2414	9.13	77.14
53.4	150	230	1860	1.242E-08	2.9971	24.59	84.50
	232	235	1921	1.104E-08	2.8899	26.68	83.76
	434	275	2123	1.978E-08	4.5406	23.40	89.26
	1623	280	2123	4.777E-08	6.6114	14.11	76.96
130.1	40	275	1998	2.473E-09	1.5146	62.43	84.41
	92	495	1678	2.765E-09	1.7247	63.59	64.77
	186	120	1779	6.150E-10	0.4845	80.29	89.37
	398	725	1779	1.323E-08	4.9913	38.46	73.00
	512	1090	2062	5.418E-09	3.3437	62.91	45.90
	786	1320	2022	6.365E-09	4.1908	67.12	51.69
160.1	26	252	1577	9.680E-10	0.7977	84.00	82.70
	36	282	1537	1.388E-09	0.9966	73.17	82.52
	62	527	1516	2.958E-09	1.3878	47.83	40.75
	102	653	1638	2.664E-09	1.5344	58.71	41.31
	196	987	1658	5.573E-09	2.6639	48.73	38.91
	386	1350	1820	5.822E-09	3.5857	62.78	44.94
209.6	40	563	1810	1.664E-09	1.1235	68.82	37.22
	82	1013	1709	2.382E-09	1.6186	69.27	31.77
	166	1251	1537	3.970E-09	2.4353	62.54	38.85
	474	1438	1860	4.800E-09	3.1198	66.26	37.91

**Tabla 6.2.8.1.** Variables propulsivas del Cyphos-TfO<sub>2</sub>N en modo positivo a diferentes temperaturas

T [°C]	P [Torr]	I [nA]	V <sub>ap</sub> [V]	m' [kg/s]	Empuje [μN]	I <sub>sp</sub> [s]	η <sub>p</sub> %
61.4	108	170	1600	2.952E-09	1.1678	40.32	84.91
	224	270	1719	8.931E-09	2.6935	30.74	87.51
	244	380	1749	1.576E-08	4.2156	27.27	84.86
160.6	28	200	1482	7.744E-10	0.4480	58.97	43.72
	72	462	1482	1.039E-09	0.7184	70.49	36.28
	128	812	1511	1.062E-09	0.9239	88.65	32.74
	224	1352	1571	1.137E-09	1.5033	134.73	46.77
	382	1780	1630	2.498E-09	2.4009	97.96	39.76

**Tabla 6.2.8.2.** Variables propulsivas del Cyphos-TfO<sub>2</sub>N en modo negativo a diferentes temperaturas

### 6.2.9 Cyphos (CN)<sub>2</sub>N

Siguiendo con el cation Cyphos, otro líquido sintetizado en la fecha de realización de estos experimentos es el combinado con el (CN)<sub>2</sub>N, mucho más ligero que el TfO<sub>2</sub>N. Dicha combinación nos da un líquido iónico de tensión superficial levemente superior al anterior.

A temperatura de 28 °C (levemente superior al ambiente, figura 6.2.9.1) observamos electrosprays compuestos por gotas de gran tamaño. Los voltajes de aplicación son moderadamente más elevados que para el líquido anterior, lo que provoca tiempos de vuelo más cortos y corrientes máximas algo más elevadas (la mayor tensión superficial sugiere voltajes necesarios mayores, aunque sin duda existe un rango de voltajes de funcionamiento para una presión dada que condiciona las propiedades del electrospray emitido). Nuevamente se observa a esta temperatura la ausencia total de iones. Debido a la gran dependencia del voltaje se estudia su influencia en la figura 6.2.9.3 (28 °C), pudiéndose percibir un rango operación en torno al caudal máximo que va desde 2062 V hasta 2507 V, con gran disparidad de en el tiempo de vuelo medio y en la corriente total emitida.

Calentando el líquido hasta 127 °C (ver figura 6.2.9.4) nos lleva a observar las primeras emisiones de tipo iónico, aunque todavía muy leves y concentradas en condiciones de operación de voltajes máximos. De forma similar que con el Cyphos-TfO<sub>2</sub>N, encontramos en el entorno de la misma temperatura las condiciones necesarias para la coexistencia de los dos regímenes de emisión. Uno a altos voltajes y elevadas corrientes (entorno a 750 µA) con presencia de gotas y una pequeña fracción de iones y otro a bajos caudales, donde las gotas ocupan todo el espectro de emisión, alcanzando unas corrientes del orden de cientos de µA.

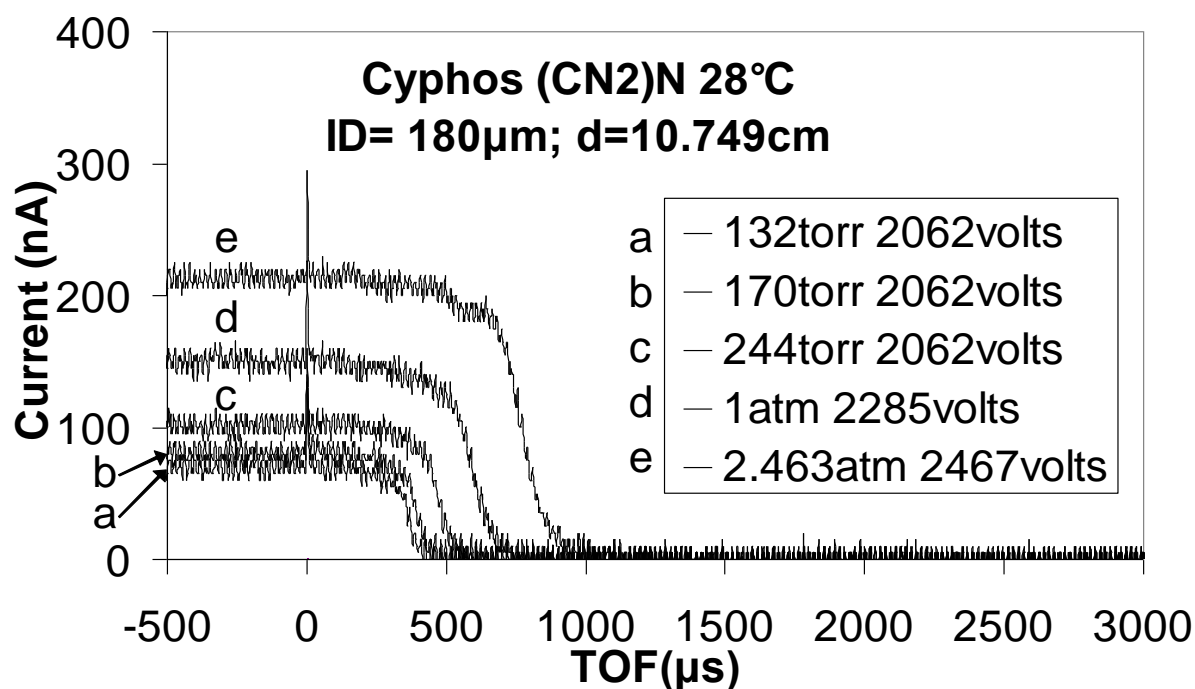
Nuevamente el efecto de calentar el líquido hasta 192 °C (ver gráfica 6.2.9.5) potencia la emisión iónica, que se convierte ahora en dominante, alcanzando corrientes totales máximas superiores a los 1.6 µA. Se diferencia un primer



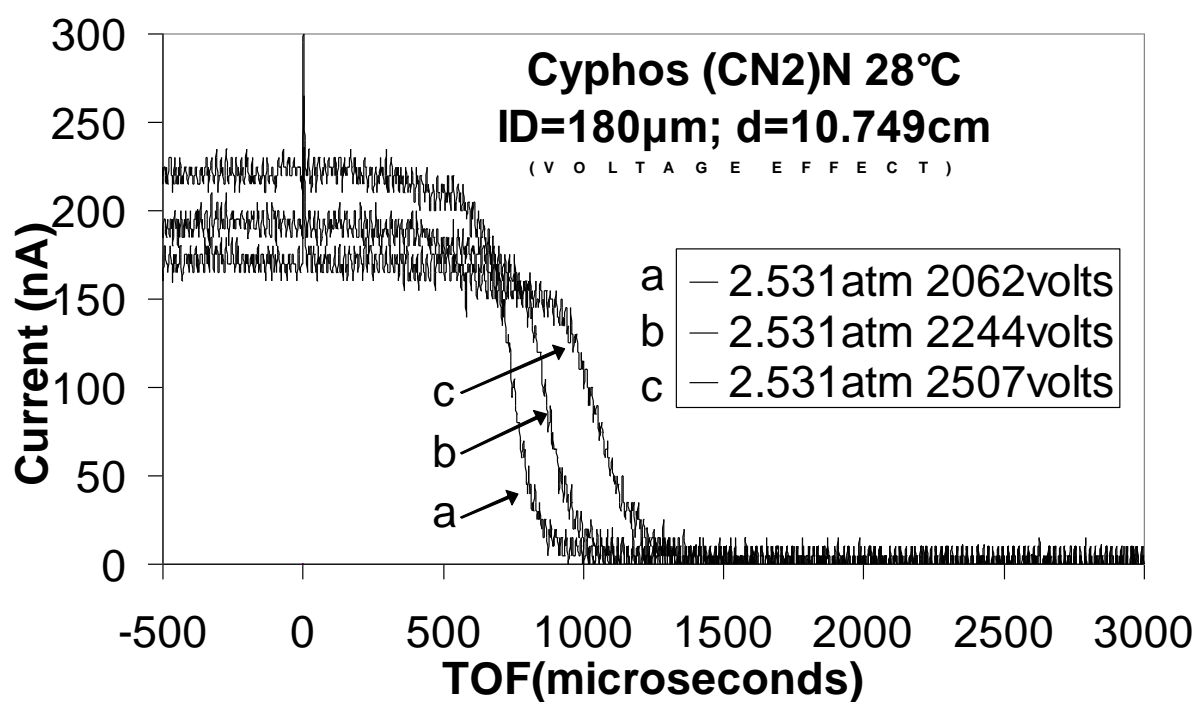
escalón correspondiente a un ion rápido (monómero), y un segundo escalón con tiempos de vuelo más largos que termina confundándose con una cola de gotas polidispersa. Voltajes menos elevados ponderan de nuevo la emisión coloidal en perjuicio de la iónica, llegando al extremo de hacer desaparecer esta última a 1597 V.

Un comportamiento parecido encontramos en el régimen negativo. La emisión a 28 °C es puramente coloidal, con corrientes emitidas moderadamente superiores al modo positivo (ver figura 6.2.9.5). Los voltajes necesarios son sin embargo considerablemente menores, lo cual contrasta con los tiempos de vuelo registrados (inferiores al modo positivo) que implican un tamaño menor de las gotas emitidas. Las condiciones de emisión iónica dominante se dan a 182 °C (ver figura 6.2.9.6), donde observamos nuevamente corrientes máximas totales levemente superiores que en modo positivo. El régimen iónico es claramente dominante a altos voltajes y contiene una pequeña proporción de gotas que no llega a desaparecer en ningún caso. Dicha emisión coloidal, se hace nuevamente dominante a bajos voltajes (con gotas cada vez pesadas), hasta hacer desaparecer por completo la componente iónica. Llamam la atención nuevamente los bajos voltajes necesarios para la estabilización del electrospray, con un valor de 1275 V para el caudal mínimo y 1512 V para el máximo.

Sobre las variables propulsivas calculadas (tablas 6.2.9.1 y 6.2.9.2), observamos elevados rendimientos (superiores al 90%) para las condiciones de emisión coloidal, acompañados de empujes en entre 1  $\mu\text{N}$  y 7  $\mu\text{N}$  para la temperatura de 28 °C. Desgraciadamente los impulsos específicos son extremadamente bajos (entre 10 s y 30 s), como era de esperar debido a la emisión de gotas pesadas y consecuentemente lentas. Al aumentar la temperatura empeoramos progresivamente en rendimiento, ya que vamos entrando en regímenes mixtos de emisión. Los impulsos específicos también aumentan debido a la componente iónica, pero los valores calculados son todavía demasiado bajos. El comportamiento similar es el régimen negativo, destacando el leve aumento en los impulsos específicos como consecuencia de una mayor corriente iónica emitida.



**Figura 6.2.9.1.** Electro sprays de Cyphos-(CN)<sub>2</sub>N a 28 °C



**Figura 6.2.9.2.** Electro sprays de Cyphos-(CN)<sub>2</sub>N a 28 °C (efecto del voltaje)

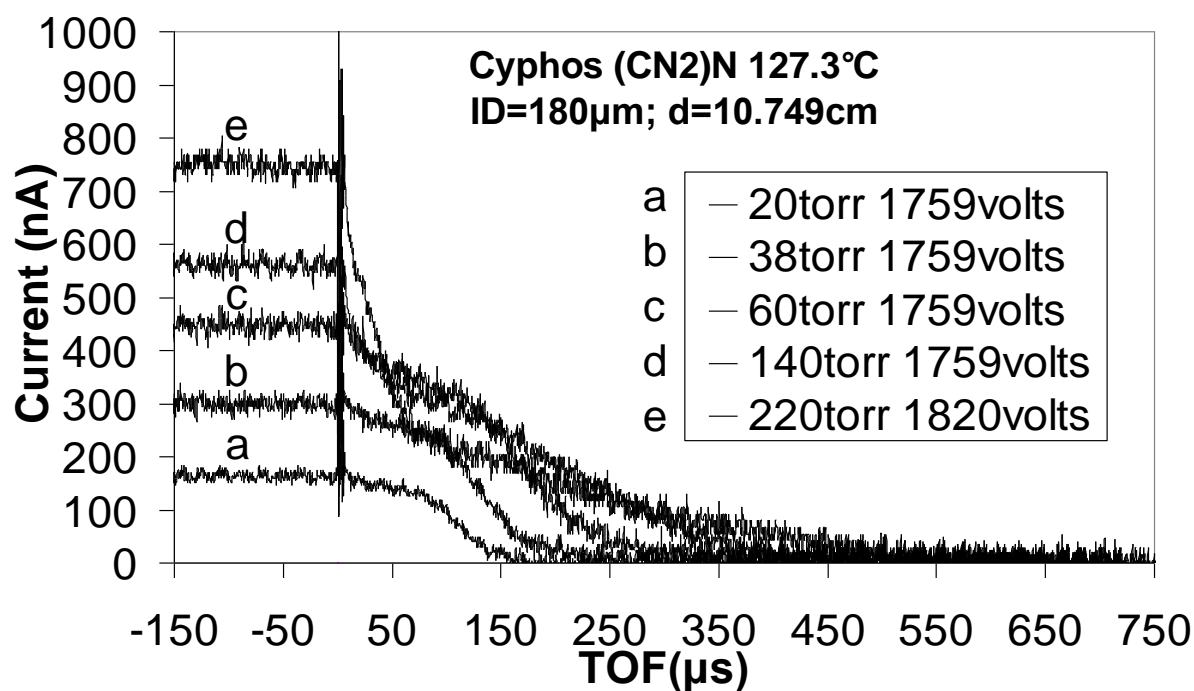


Figura 6.2.9.3. Electrosprays de Cyphos-(CN)<sub>2</sub>N a 127.2 °C

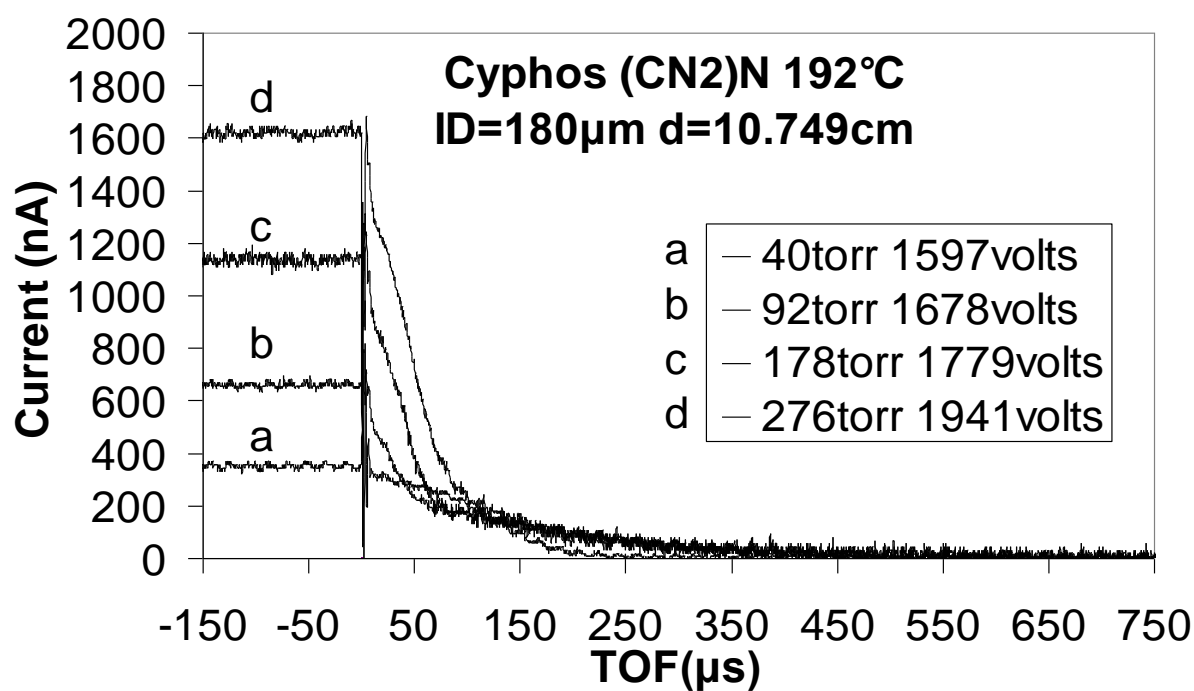


Figura 6.2.9.4. Electrosprays de Cyphos-(CN)<sub>2</sub>N a 192 °C

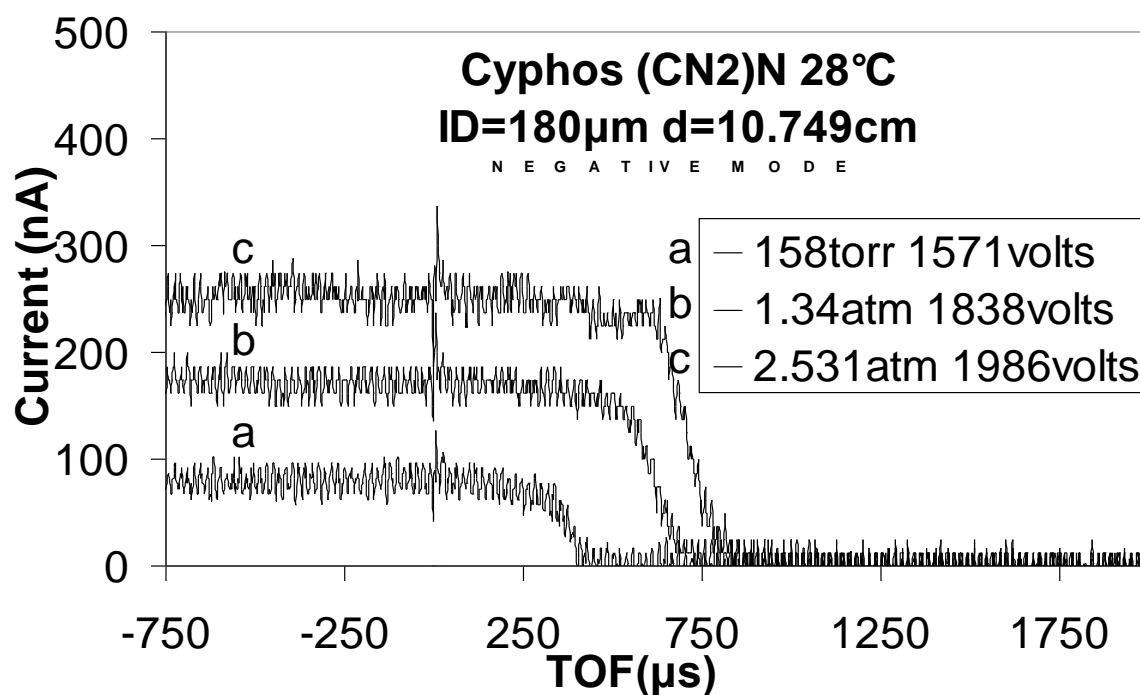


Figura 6.2.9.5. Electrospays de Cyphos-(CN)<sub>2</sub>N a 28 °C en modo negativo.

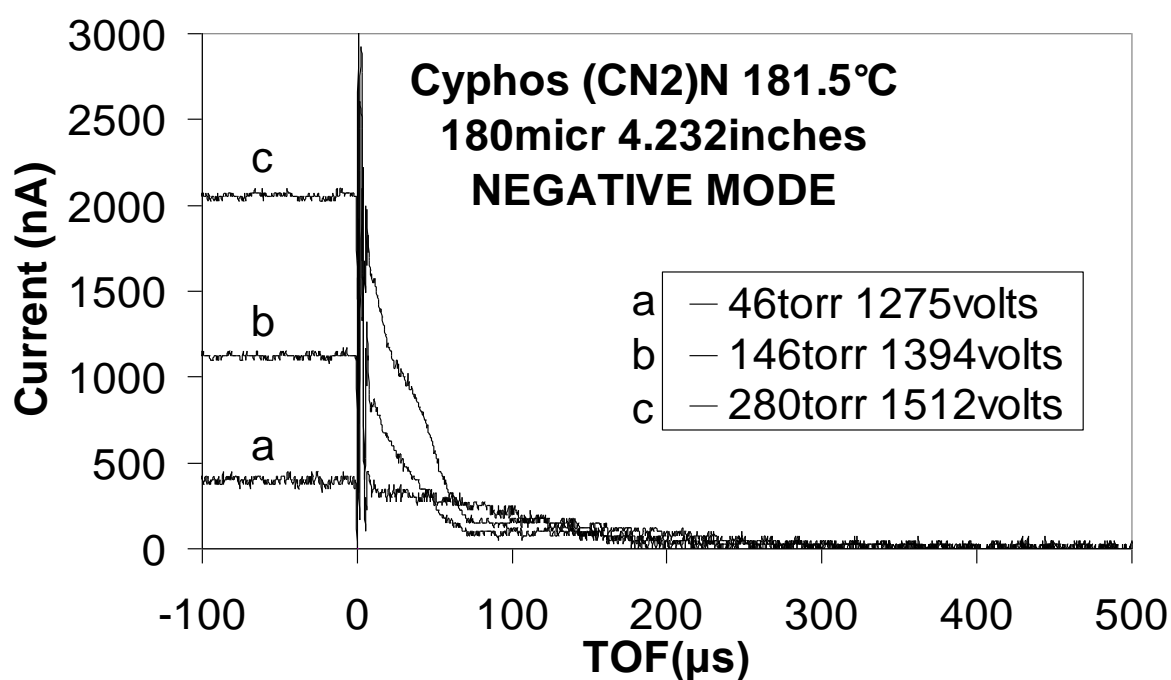


Figura 6.2.9.6. Electrospays de Cyphos-(CN)<sub>2</sub>N a 181.5 °C en modo negativo.

T [°C]	P [Torr]	I [nA]	V <sub>ap</sub> [V]	m' [kg/s]	Empuje [μN]	I <sub>sp</sub> [s]	η <sub>p</sub> %
28	132	70	2062	3.110E-09	1.029	30.1	98.3
	170	80	2062	4.350E-09	1.190	27.9	98.7
	244	105	2062	7.934E-09	1.801	23.1	94.4
	760	155	2285	2.006E-08	3.637	18.5	93.1
	1872	215	2467	5.299E-08	7.333	14.1	95.7
	1924	170	2062	6.658E-08	6.752	10.3	97.7
	1924	212	2244	5.564E-08	6.811	12.5	87.6
	1924	225	2507	5.317E-08	7.613	14.6	96.6
127.3	20	170	1759	5.868E-10	0.555	96.4	87.7
	38	295	1759	1.659E-09	1.210	74.4	85.0
	60	445	1759	3.925E-09	2.156	56.0	75.7
	140	560	1759	6.188E-09	2.589	42.6	55.0
	220	743	1820	7.226E-09	2.750	38.8	38.7
192	40	345	1597	1.518E-09	1.165	78.2	81.1
	92	670	1678	3.457E-09	1.698	50.1	37.1
	178	1132	1779	4.308E-09	2.380	56.3	32.6
	276	1620	1941	6.088E-09	3.783	63.3	37.4

**Tabla 6.2.9.1.** Variables propulsivas del Cyphos-(CN)<sub>2</sub>N a diferentes temperaturas en modo positivo.

T [°C]	P [Torr]	I [nA]	V <sub>ap</sub> [V]	m' [kg/s]	Empuje [μN]	I <sub>sp</sub> [s]	η <sub>p</sub> %
28	158	82	1571	2.721E-09	0.8233	30.8	96.7
	1018	175	1838	2.012E-08	3.5387	17.9	96.8
	1924	255	1986	4.264E-08	6.4987	15.5	97.8
181.5	46	400	1275	1.177E-09	1.0056	87.1	84.2
	146	1125	1394	1.405E-09	1.2828	93.0	37.3
	280	2050	1512	3.032E-09	2.5818	86.8	35.5

**Tabla 6.2.9.2.** Variables propulsivas del Cyphos-(CN)<sub>2</sub>N a diferentes temperaturas en modo negativo.

### 6.2.10 MPI

El 1-Methyl-3-pentyl-3H-imidazol-1-ium;tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate es el último estudiado y ha sido incluido como único representante de la familia de líquidos iónicos sintetizados por los laboratorios Merck (ver tabla 6.1.3).

Posee muchas propiedades físicas parecidas al DMPI-Methide (similar tensión superficial y densidad), pero con iones de mayor peso molecular. El anión tiene 153 uma mientras que el catión tiene 445 uma, pero sin embargo tiene una viscosidad de sólo 84 cP (mucho más baja de lo que cabría esperar, y un orden de magnitud menor que la del DMPI-Methide), lo que le convierte en una sustancia especialmente atractiva para el estudio.

A temperatura ambiente (22 °C, ver figura 6.2.10.1) observamos ya una componente iónica importante a elevados voltajes, que contribuye una corriente total moderadamente elevada (casi 600 nA). Nuevamente el régimen mixto se desvanece a bajos voltajes encontrando el régimen coloidal puro en ausencia de iones, con una corriente mínima de unos 100 nA.

Cuando calentamos el líquido hasta 83 °C (figura 6.2.10.2) observamos un drástico aumento de la corriente iónica, alcanzando para el voltaje más elevado, valores máximos totales superiores a 3.5  $\mu$ A, de los cuales unos 800 nA corresponden a la fracción coloidal. Es también reseñable la drástica disminución del tamaño de las gotas, que en las condiciones de voltaje máximo presentan un tiempo de vuelo variable de entre 25 y 50  $\mu$ s mientras que a temperatura ambiente sobrepasaban los 500  $\mu$ s. A medida que disminuimos el voltaje y el caudal la componente iónica se hace más pequeña, haciéndose dominante nuevamente la emisión coloidal.

Si seguimos aumentando la temperatura hasta los 157 °C (figura 6.2.10.3) no observamos grandes aumentos de las corrientes máximas, aunque logramos hacer desaparecer por completo y en todas las circunstancias la componente coloidal, alcanzando así las primeras condiciones para el régimen iónico puro

con este líquido. Se puede observar claramente como la corriente correspondiente al dímero es mayor que la del monómero, lo cual hace que sea de mayor interés propulsivo.

Una vez alcanzadas las condiciones de emisión del régimen iónico puro, vemos nuevamente como al seguir aumentando la temperatura acentuamos la emisión de corriente. Así, cuando alcanzamos los 207 °C (ver figura 6.2.10.4), observamos unas corrientes máximas de casi 5  $\mu\text{A}$  (frente a los 3.5  $\mu\text{A}$  de corriente máxima de la gráfica anterior). Las emisiones a dicha temperatura presentan no obstante un rizado más pronunciado, que sugieren la posibilidad de nuevos iones con masas intermedias más pesadas. Para confirmar dicha hipótesis se repite una medida a distancia de vuelo mayor (figura 6.2.10.5), donde ganamos algo de resolución para definir dos nuevas masas intermedias entre el monómero y el dímero, que no se apreciaban a temperaturas más bajas.

Respecto de las variables propulsivas calculadas en el tabla 6.2.10.1, cabe destacar el interés sobre aquellos valores de emisión puramente iónica (temperaturas de 157 °C y 207 °C) que se muestran en negrita, con rendimientos propulsivos superiores al 80 % e impulsos específicos cercanos a los 2000 s. Las emisiones coloidales o mixtas muestran empujes mucho mayores, sin embargo conllevan impulsos específicos y rendimientos mucho más bajos.

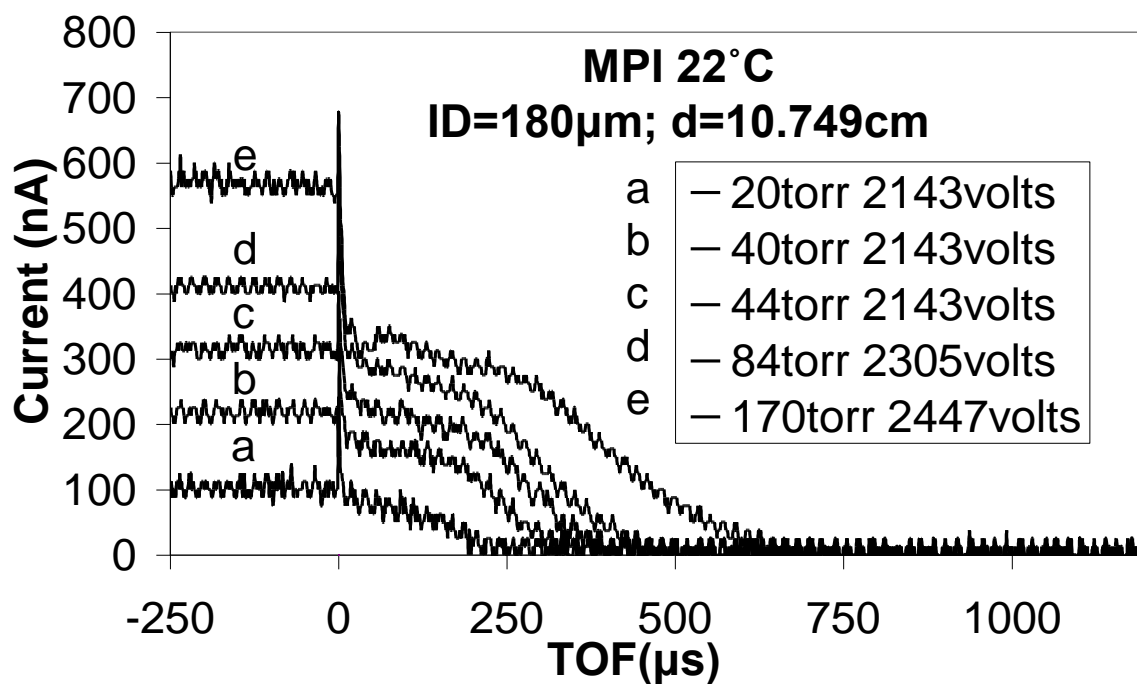


Figura 6.2.10.1. Electrosprays de MPI a 22 °C

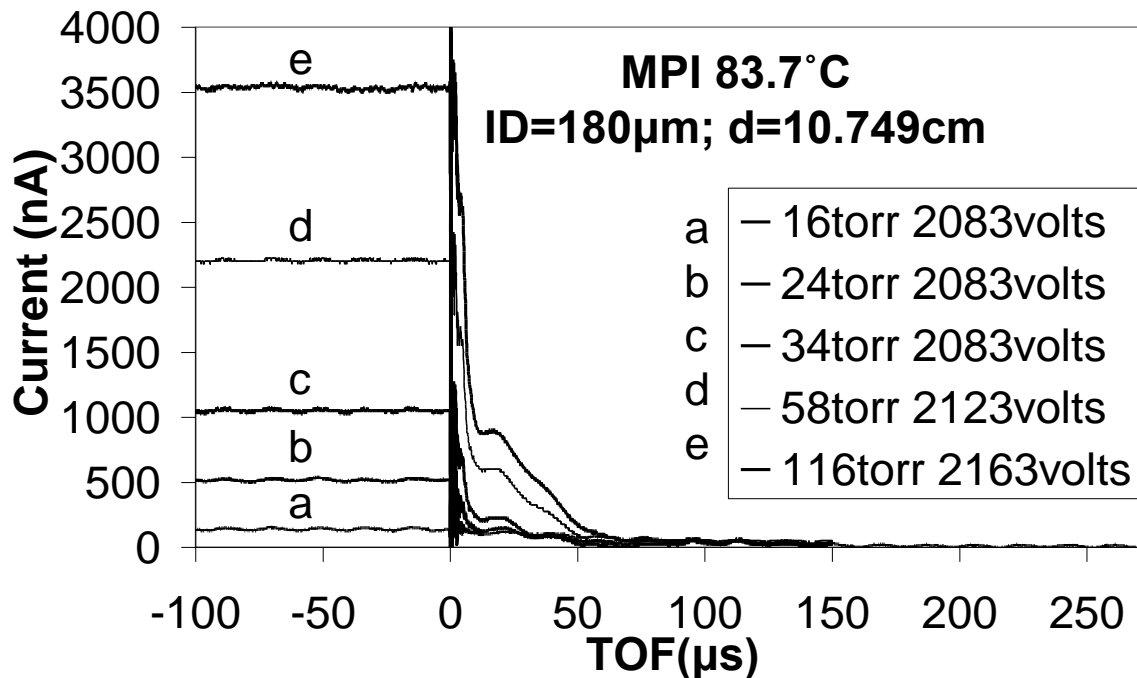
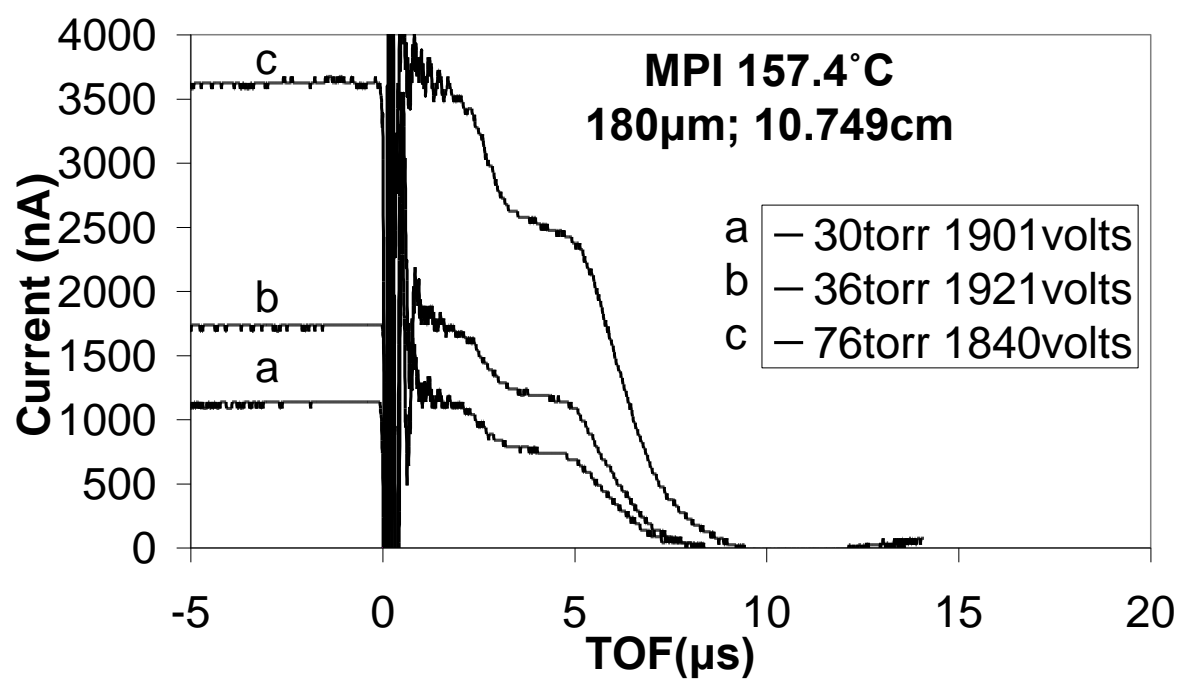
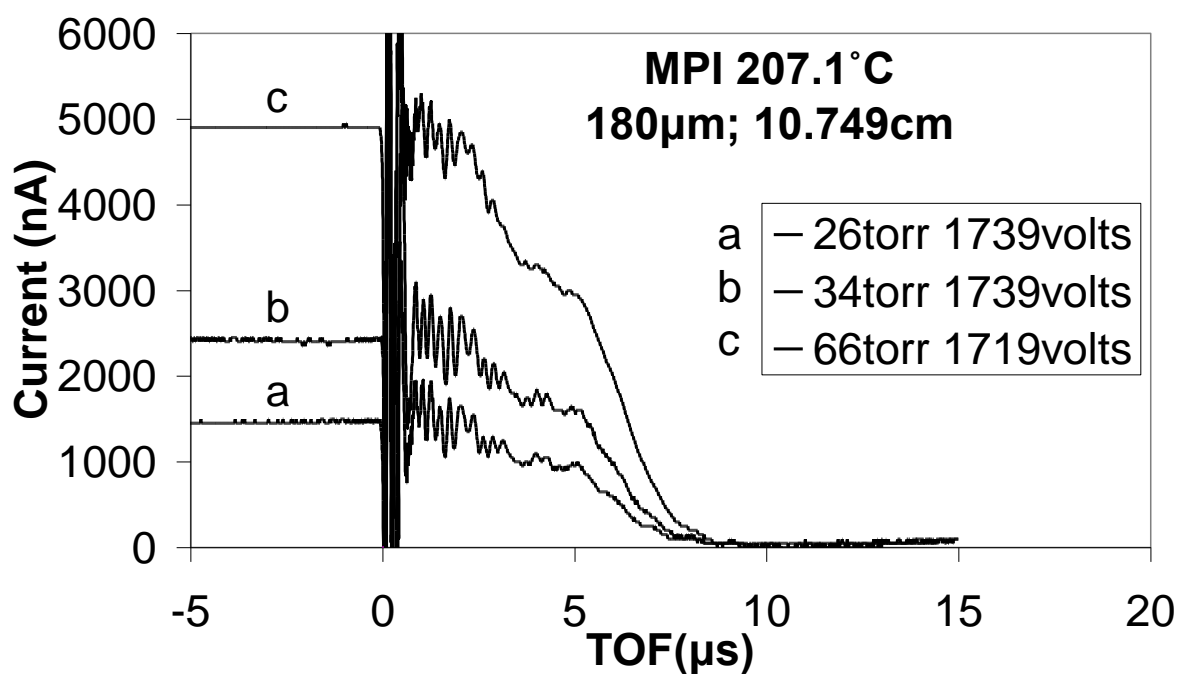


Figura 6.2.10.2. Electrosprays de MPI a 83.7 °C

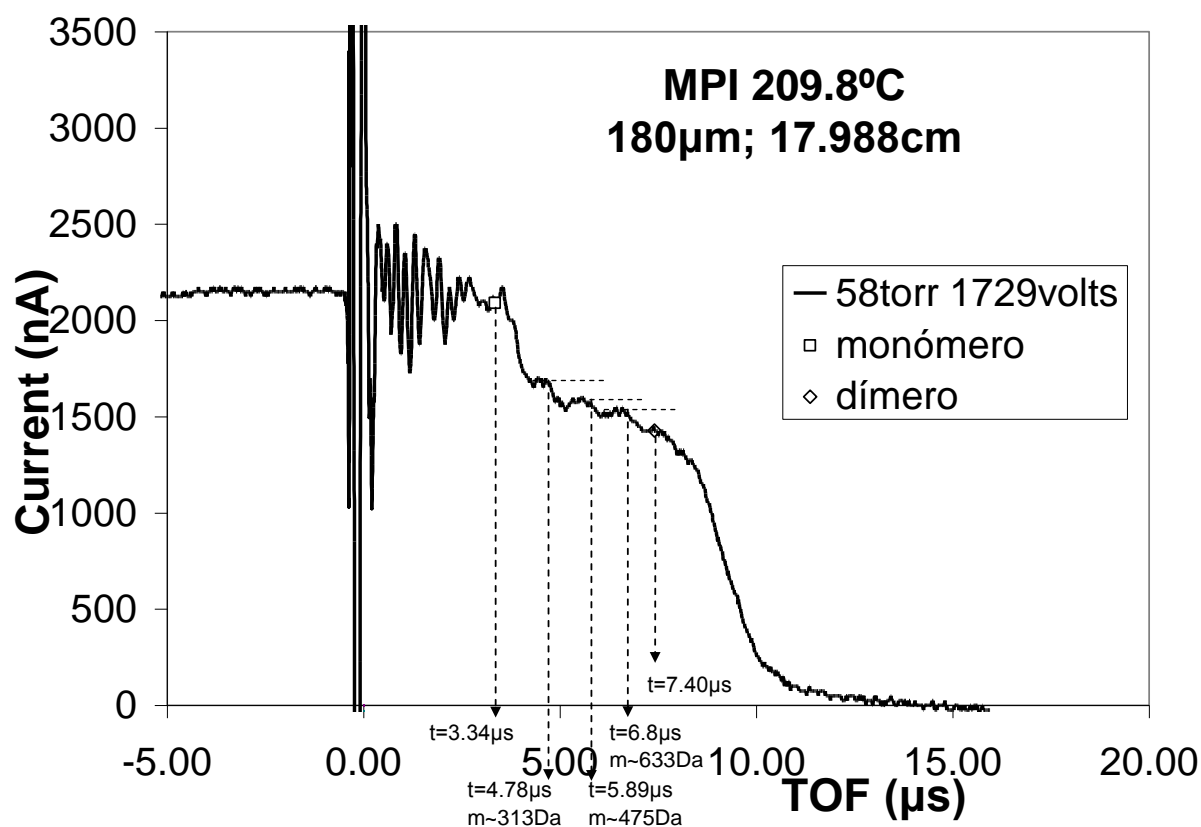




**Figura 6.2.10.3.** Electrospays de MPI a 157.4 °C



**Figura 6.2.10.4.** Electrospays de MPI a 207.1 °C



**Figura 6.2.10.5.** Detalle de escalones de Electrosprays de MPI.

T [°C]	P [Torr]	I [nA]	V <sub>ap</sub> [V]	m' [kg/s]	Empuje [μN]	I <sub>sp</sub> [s]	η <sub>p</sub> %
22	20	100.5	2143	1.027E-09	0.5808	57.6	76.2
	40	213	2143	4.059E-09	1.6553	41.6	73.9
	44	312.5	2143	6.694E-09	2.4691	37.6	68.0
	84	412.5	2305	1.104E-08	3.6941	34.1	65.0
	170	563	2447	2.482E-08	6.0095	24.7	52.8
83.7	18	125	2083	3.793E-10	0.3886	104.5	76.5
	24	500	2083	3.2736E-10	0.3944	122.8	22.8
	34	1050	2083	1.2096E-10	0.4564	384.6	39.4
	58	2200	2123	3.4427E-10	1.1758	348.2	43.0
	116	3550	2123	7.8024E-10	2.0235	264.4	34.8
157.4	30	1138	1901	<b>1.0214E-11</b>	<b>0.1912</b>	1908.2	82.7
	36	1738	1921	<b>1.6104E-11</b>	<b>0.3014</b>	1908.2	84.5
	76	3625	1840	<b>3.5366E-11</b>	<b>0.5319</b>	1533.3	60.0
207.1	26	1450	1739	<b>1.3630E-11</b>	<b>0.2423</b>	1812.5	85.4
	34	2400	1739	<b>2.2529E-11</b>	<b>0.4069</b>	1841.0	88.0
	66	4900	1719	<b>4.3460E-11</b>	<b>0.7903</b>	1853.6	85.3

**Tabla 6.2.10.1.** Variables propulsivas del MPI en modo positivo a diferentes temperaturas. Los valores en negrita denotan ausencia de emisión coloidal.

### 6.3 Disertación sobre los diferentes regímenes y el iónico puro

Los experimentos anteriores muestran entre otras cosas, la gran dependencia de la conductividad para alcanzar la emisión de iones y el régimen iónico puro. Es sabido, que para conductividades eléctricas significativamente inferiores a 1 S/m el vértice del cono se estira en forma de chorro, y termina rompiéndose en un spray de gotas cargadas sin presencia de iones. Para el caso del agua destilada y de líquidos con conductividades inferiores a los  $10^{-4}$  S/m, se pueden llegar a alcanzar tamaños de gotas de varias micras.

En el lado opuesto, es también conocido el fenómeno de los metales líquidos (representados en la literatura con sus siglas en ingles LMIS: “Liquid Metal Ion Sources”), que poseen conductividades superiores a  $10^5$  S/m y cuya emisión en vacío se produce exclusivamente en forma de iones, sin presencia de gotas. En este caso el chorro es sustituido por un pequeño vértice desde el cual se evaporan directamente los iones.

Las condiciones intermedias de emisión se dan a conductividades del orden de 1 S/m (Gamero-Castaño y Fernández de la Mora, 2000) pero el problema radica en encontrar buenos disolventes que sean capaces de operar en vacío (en condiciones atmosféricas, los elevados campos eléctricos ionizan el aire circundante originando descargas sobre el cono de Taylor). Tradicionalmente se ha usado la glicerina como disolvente para intentar estudiar dichas condiciones, pero las conductividades máximas que se consiguen disolviendo sales no superan los 0.02 S/m, observándose emisiones coloidales con leve presencia de iones (Cook 1986). La formamida (Gamero) y el *propylene carbonate* (PC) (Guerrero 2007) también se han estudiado como potenciales candidatos. Al disolver en ellos diversas sales se llega a formar soluciones de hasta 1-2 S/m de conductividad, que producen emisiones iónicas significativas, pero la finita volatilidad que presentan los hace problemáticos para aplicaciones de propulsión espacial.

Los líquidos estudiados en este trabajo de tesis doctoral, correspondientes a la familia de los líquidos iónicos, tienen conductividades que varían desde 1.4 S/m para el caso del EMI-BF<sub>4</sub> hasta los 0.046 S/m para el caso del DMPI-Methide, (las sustancias con el catión Cyphos tendrían conductividades presumiblemente inferiores, aunque no han sido medidas) además de una prácticamente nula volatilidad, lo que los convierte en los ideales candidatos sobre todo si tenemos en cuenta la posibilidad de calentarlos aumentando así su conductividad.

En los resultados experimentales mostrados en el apartado anterior hemos visto como efectivamente dichas sustancias alcanzan emisiones iónicas significativas en clara dependencia de la conductividad. La siguiente tabla muestra de forma resumida las temperaturas a las cuales se advierte la presencia de un régimen iónico dominante (en coexistencia con uno coloidal cuya corriente es varias veces inferior a la componente iónica) y por último la temperatura a la cual se advierte de forma clara la existencia de un régimen iónico puro en ausencia de gotas.

Líquido Iónico	Conductividad a T ambiente (S/m)	T aparición iones (°C)	T régimen iónico dominante (°C)	T régimen iónico puro (°C)
EMI-BF <sub>4</sub>	1.4	?	< Ambiente	~25
EMI-Im	0.88	?	~ Ambiente	~82.5
EMI-Beti	0.34	< Ambiente	~56	~119
MPI	?	~< Ambiente	~83.7	~157.4
EMI-Methide	0.13	> Ambiente	?	~216
BMI-Beti	?	~ Ambiente	~85	<204.8
DMPI-Beti	?	~ Ambiente	<134.3	~212
DMPI-Methide	0.046	~47	~117	-
Cyphos (CN) <sub>2</sub> N	?	~127.3	-	-
Cyphos TfO <sub>2</sub> N	?	~130.1	-	-

**Tabla 6.3.1.** Conductividad y temperaturas de aparición de iones, de aparición del régimen iónico dominante y del régimen iónico puro para los líquidos estudiados.

Las temperaturas de la tabla no deben interpretarse como valores mínimos a partir de los cuales empieza un cambio de régimen, sino como valores en los cuales se manifiesta de forma clara la existencia un régimen determinado.

De esta manera, el primer resultado importante derivado de dicha tabla, consiste en observar cómo para todos los líquidos estudiados se da un cambio de régimen cada 60-80 °C de temperatura. Si tomamos como ejemplo el caso del MPI, vemos como a temperatura ambiente la presencia de iones es significativa (y todavía muy lejos de ser dominante) lo que hace sugerir que la aparición de los primeros iones debería darse a una temperatura levemente inferior. Si calentamos hasta los 83.7 °C vemos la aparición de iones en régimen dominante, lo que supone un delta de temperatura de unos 70 °C aproximadamente respecto del anterior régimen. Si seguimos calentando hasta los 157 °C observamos la aparición del régimen iónico puro, nuevamente con un delta de temperaturas de unos 70 °C. Este mismo comportamiento se repite para el resto de los líquidos estudiados, con leves diferencias en el intervalo de temperaturas que marca el cambio de régimen y que dependiendo de la sustancia se encuentra en el entorno de los 60-80 °C.

Especialmente relevante es el hecho de que solamente el EMI-BF<sub>4</sub> sea capaz de alcanzar el régimen iónico puro a temperatura ambiente. En principio su elevada conductividad le predispone para ello, pero existen precedentes de experimentos con formamida dopada con sales de sodio (cuya máxima concentración permite alcanzar conductividades cercanas a 2 S/m), donde no se llega a eliminar totalmente la presencia de gotas (Bocanegra *et ál.* 2004).

En principio, se pudo especular con alguna característica particular del ion EMI que le predisponga a evaporarse. La volatilidad del ion está controlada por la energía de solvatación, y es seguro que esta energía es menor para el ion EMI que para el Na. La reducción de la energía de activación para ionización asociada al campo eléctrico en la interfase de un líquido-gas viene dada por:

$$\Delta G_e(E) = \left( \frac{e^3 E}{4\pi\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.3.1)$$

y el campo eléctrico en el menisco es calculable a partir de la expresión ya formulada en el primer capítulo:

$$E_k = \gamma^{\frac{1}{2}} \varepsilon_0^{-\frac{2}{3}} \left( \frac{\rho K}{\dot{m}} \right)^{\frac{1}{6}} \quad (6.3.2)$$

Debido a que el menor flujo másico al cual el cono de Taylor es estable varía con  $1/K$ , hace que  $E_k$  aumente de la forma  $K^{1/3}$ , y  $G_E$  de la forma  $K^{1/6}$ . Conociendo  $K$  implica que la reducción en  $G_e$  debe ser del 11% cuando  $K$  varía de 1.2 S/m a 2.2 S/m (diferencia máxima de conductividades entre el EMI-BF4 a temperatura ambiente y la formamida con NaI).

Un valor típico del campo eléctrico para que se produzca evaporación iónica es 1 V/nm, lo cual implica según las ecuaciones anteriores un valor de  $G_e = 1.2 \text{ eV}$ , y la variación del 11% de dicha magnitud es solamente 0.13 eV. Dicha variación es mucho mayor que la existente entre los iones amonio y sodio (2.41 eV y 2.45 eV respectivamente), los cuales presentan comportamiento notablemente diferente entre si, lo cual hace indicar que ligeras variaciones pueden originar diferencias drásticas de comportamiento.

En la misma línea de investigación que pretende dar explicación a la aparición del régimen iónico puro del EMI-BF<sub>4</sub> a temperatura ambiente, Garoz *et ál.* 2007 lleva a cabo un estudio (con posterioridad a los experimentos mostrados en este trabajo) que consiste en considerar (además de la conductividad) una variable importante en el comportamiento físico de los electrosprays: la tensión superficial.

## 6.4 El papel de la tensión superficial en el régimen iónico puro

Las leyes de escala (Fernández de la Mora & Loscertales 2004) que explican el comportamiento físico general de los electrosprays en su modo más típico de cono y chorro (usualmente reconocido en la bibliografía por su denominación en inglés: *cone jet mode*) en ausencia de evaporación iónica (ya mostradas en el capítulo uno), muestran una clara dependencia del campo eléctrico en la superficie del cono con la raíz cuadrada de la tensión superficial y con la conductividad y el caudal de la forma  $(K/Q)^{1/6}$ .

La dependencia del campo eléctrico en la superficie del cono es clave para estudiar la emisión iónica, ya que este tiene como efecto la reducción de la barrera de activación que tiene que vencer un ion para evaporarse. De esta forma, la manera más directa que tenemos para aumentar el campo eléctrico en un líquido determinado puede ser disminuir el caudal. Este no puede sin embargo ser arbitrariamente pequeño, ya que tiene que estar en concordancia con los límites de formación y estabilidad del cono. El caudal mínimo está condicionado según Fernández de la Mora & Loscertales por  $\gamma/K$ , de tal manera que podemos usar dicha relación para eliminar la dependencia con el caudal (mínimo) en la expresión del campo eléctrico, quedando este último proporcional a la raíz cúbica del producto de la tensión superficial y la conductividad, y confirmando así la importancia de ambas variables en el fenómeno de emisión iónica.

Las leyes de escala en las que están basados dichos razonamientos, no contemplan sin embargo la evaporación de iones, por lo que la argumentación teórica postulada para establecer la dependencia con la tensión superficial debe ser considerada como cualitativa, y no usarse para extraer valores concretos, ni mucho menos cuantificar en detalle variables de interés como el campo eléctrico en la punta del cono que emite en régimen iónico puro.

A nivel experimental, y con posterioridad a los resultados mostrados en esta tesis, el interesante trabajo de Garoz *et ál.* 2007 y Garoz 2010 que estudia la

síntesis de nuevos líquidos iónicos, permite a su vez estudiar el efecto de ambas variables (conductividad y tensión superficial) en la evaporación iónica.

En una primera aproximación al estudio, y basándose en las argumentaciones del trabajo de Xu y Angell 2003, Garoz sintetizó nuevos líquidos de elevadas conductividades mediante la combinación de aminas con ácido fórmico. La presencia de protones libres en estos líquidos, como consecuencia de la reversibilidad (parcial) en la reacción de neutralización entre el ácido y la base, parece que permite alcanzar conductividades inusualmente elevadas, tales como 1.7 y 2.2 S/m para el EtNH<sub>3</sub>-COOH y el EtNH<sub>3</sub>-NO<sub>3</sub> respectivamente, llegando incluso hasta 5.6 S/m para una mezcla determinada de MeNH<sub>3</sub>-NO<sub>3</sub> y Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-NO<sub>3</sub>. Algunos de los líquidos sintetizados por Garoz llegan a conductividades mayores, destacando el MeNH<sub>3</sub>-COOH (2.9 S/m), el Me<sub>3</sub>NH-COOH (3.8 S/m) y el Me<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>-COOH (6.7 S/m). Sin embargo la pequeña fracción de ácido y amina que permanece en equilibrio, otorga volatilidad al líquido resultante, de tal manera que limita considerablemente la experimentación y potencial aplicación en vacío. El resultado más sorprendente de dichos líquidos es que si bien consiguen alcanzar condiciones de emisión dominadas por la evaporación iónica, no se llega a eliminar totalmente una pequeña fracción de gotas remanente, por lo que ninguno de ellos logra alcanzar un régimen iónico puro a temperatura ambiente, a pesar de sus elevadas conductividades, que en algunos casos son incluso mayores a las del EMI-BF<sub>4</sub> (único líquido con régimen iónico puro a temperatura ambiente).

Si observamos las propiedades físicas de los líquidos iónicos mostradas en las tablas 6.1.2 y 6.1.3, podemos apreciar como además de una elevada conductividad, el EMI-BF<sub>4</sub> es el líquido de mayor tensión superficial. En sendos estudios de Larriba *et ál.* 2007 y Martino *et ál.* 2006, se han identificado ya una notable cantidad de líquidos iónicos con elevada conductividad y tensión superficial, que están siendo actualmente investigados por el grupo de Fernández de la Mora. Algunos de ellos, han sido ya probados en vacío (ver estudio de Garoz), destacando los 4 que aparecen en la siguiente tabla (contenida en el trabajo de Garoz) en modo comparativo con el EMI-BF<sub>4</sub>:



Líquido	$\gamma$ (dyn/cm) a 23° C	K (S/m) a 25° C	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> ) a 20° C	$\mu$ (cP) a 25° C
EMI-BF <sub>4</sub>	45.2	1.4	1.24	38
EMI-GaCl <sub>4</sub>	48.6 (21° C)	2.2	1.53	16
EMI-C(CN) <sub>3</sub>	47.9	2.2	1.11	18
EMI-N(CN) <sub>2</sub>	49.05	2.8	1.08	16
EMP-N(CN) <sub>2</sub>	60.69	1.7	1.16	25

**Tabla. 6.4.1.** Líquidos iónicos con elevada conductividad y tensión superficial a temperatura ambiente.

Nótese que el valor de la tensión superficial para el EMI-BF<sub>4</sub> (medido por Larriba) es levemente inferior al medido durante el transcurso de este trabajo de tesis (tabla 6.1.2). La capacidad para retener vapor de agua de la mayoría de estos líquidos hace difícil su medida en forma pura, lo cual puede hacer variar levemente las propiedades físicas medidas.

Estos cuatro líquidos muestran un régimen iónico a temperatura ambiente, lo cual confirma la importancia de la tensión superficial como propiedad clave junto con la conductividad para el fenómeno de evaporación iónica, así como los órdenes de magnitud de dichas propiedades necesarios para alcanzar el régimen iónico puro.

## 6.5 Análisis energético y estructura espacial

Otro aspecto fundamental de estudio sobre los regímenes iónicos descritos es la distribución de energías de las partículas emitidas. En el caso de las fuentes de iones a partir de conos de Taylor de metales líquidos (conocidos habitualmente por sus siglas en inglés LMIS (Prewett 1991), *Liquid Metal Ion Sources*, usados también en propulsión eléctrica como sistemas FEEP (ver apartado 2) la distribución de energías de los iones emitidos es muy estrecha. Debido a que la región del cono que emite los iones es de dimensiones manométricas, a parte de la propulsión eléctrica, el rayo de iones emitido puede ser concentrado lo suficiente como para ser usado otras aplicaciones tales como microescritura, limpieza superficial de materiales con precisión submicrónica, etc.

La nueva fuente de iones basada en líquidos iónicos se comporta de forma parecida a los LMIS, pero con una relación  $m/q$  de las partículas emitidas mucho más elevada, lo que hace que sea especialmente atractiva en propulsión eléctrica. En estudios recientes, que comprenden diversas publicaciones propias (Romero-Sanz *et ál.* 2003, 2004 y 2005) así como el presente trabajo de tesis, y basándonos en su origen físico, hemos especulado que la distribución de energías podría ser bastante estrecha, incluso tanto como los LMIS, pero quedaba sin embargo por abordar este estudio con formalidad.

Con estos antecedentes, el presente apartado, (cuyo contenido ha sido publicado Romero-Sanz y Fernández de la Mora 2004), caracteriza la distribución de energías así como la estructura espacial de esta nueva fuente de iones. Ambas magnitudes son importantes en general, así como para la propulsión eléctrica en particular, aplicación principal de esta investigación.

Otra aplicación no menos interesante, donde una estrecha distribución de energías resultaría de singular importancia es la espectrometría de masas. Actualmente, se publican más de 1500 trabajos al año sobre la espectrometría de masas basadas en electrospray, donde disolventes volátiles son electrostáticamente atomizados (“electrosprayados”), a presión atmosférica para

producir iones (la mayoría de material biológico) disueltos en el líquido a atomizar (Fenn *et ál.* 1989). Estos iones necesitan ser aislados dentro de una cámara de vacío de espectrometría de masas, lo cual requiere entre otras cosas: múltiples etapas de bombeo, confinamiento de los iones cerca del eje del rayo emitido, y deceleración de los iones hasta relativamente bajas energías para su captura. Además de la complejidad y del coste de este proceso, estos sistemas sufren problemas relativos a la transmisión desde la fuente (en condiciones atmosféricas) hasta el detector. Si los líquidos iónicos estudiados en este trabajo, permitieran emitir grandes corrientes de iones previamente disueltos, y fueran capaces de hacerlo con una distribución de energías estrecha, y una estructura espacial tal que fueran fácilmente enfocados hacia el detector (directamente o a través de un espejo electrostático), la espectrometría de masas podría llevarse a cabo con un sistema TOF con drástica disminución en coste y complejidad.

La espectrometría de masas de disoluciones con iones disueltos basada en la evaporación de dichos iones directamente a partir de la electrificación en vacío del líquido que los contiene, fue desarrollada en los 70 y conocida por su nombre en inglés: *EHD ionization-MS* (Cook 1986). El disolvente usado era casi exclusivamente la glicerina, que produce emisiones iónicas con bastante moderada intensidad y amplia distribución de energías a partir de diferentes conos de Taylor. La principal ventaja de la EHD-MS basada en disolventes con alta conductividad (tales como los electrolitos de formamida y los líquidos iónicos) es que permiten la evaporación iónica en modo de emisión monocono, lo que implica una zona de emisión muchísimo mas pequeña y con un voltaje prácticamente fijo (y por tanto una energía fija), en cuya superficie el campo eléctrico es máximo (Gamero-Castaño y Fernández de la Mora 2000). Importantes requerimientos adicionales para la EHD-MS son que la sustancia a analizar sea soluble en el disolvente, y que se evapore en forma de iones desde la punta del menisco. A este respecto hay que hacer notar que los líquidos iónicos son generalmente muy buenos disolventes tanto para especies polares como para las no polares, incluyendo las biomoléculas (Robert 2002).

La cuestión crucial pendiente sería saber si iones de péptidos se podrían formar directamente a partir de la mencionada evaporación en la superficie de líquidos sometidos a un campo eléctrico, o si se evaporan en forma de residuos cargados de gotas evaporadas (Fenn *et ál.* 1989).

Citando ideas de Juan Fernández de la Mora, es relevante mencionar otra aplicación de interés en este campo: la espectrometría de iones secundarios (Wong *et ál.* 2003), donde los iones a estudiar son extraídos por impacto de otro haz iónico incidente. Trabajos recientes demuestran que iones moleculares de gran tamaño, tales como el  $\text{SF}_5^+$  o el  $\text{C}_{60}^+$  son actualmente más eficaces que los proyectiles atómicos para formar iones de material biológico u otros substratos (Kotter y Benninghoven 1998 y Wong *et ál.* 1003). Otras fuentes de iones moleculares han sido desarrolladas con este propósito, pero su intensidad, vida y habilidad para suministrar haces iónicos con enfoques inferiores a la micra, están en general muy por debajo de las posibilidades de las fuentes basadas en conos de Taylor. A este respecto conviene hacer notar, que en esta tesis doctoral así como en los trabajos y publicaciones originados, se ha demostrado por primera la vez la posibilidad de llegar a emitir corrientes del orden de los  $\mu\text{A}$  (positivas o negativas) con iones moleculares (exclusivamente) con masas cercanas a 1000 uma.

### **Instalación experimental**

Para la realización del estudio se han realizado varias modificaciones sobre la instalación descrita en el apartado 5. Brevemente, un liquido iónico es “electrosprayado” desde el extremo de una aguja capilar metálica (diámetro interior = 180  $\mu\text{m}$ ) en el interior de la cámara de vacío. El espray producido pasa a través del orificio del extractor y vuela hacia tres mallas del 85% de transparencia. La malla central actúa de puerta que cierra el paso a los iones cuando se pone a un voltaje mayor que el aplicado al capilar, mientras que las otras dos están conectadas a tierra. Al otro extremo de la cámara (distancia L) se encuentra el colector (desplazable axialmente respecto del origen de la emisión), con 2.6 pulgadas de radio y conectado virtualmente a tierra a través

del electrómetro, cuya salida se manda al osciloscopio. Justo delante del colector (a distancia  $\Delta L$ ) hay otra malla metálica del 75% de transparencia. El caudal del líquido es controlado regulando la diferencia de presión entre el depósito de líquido exterior y la cámara de vacío, pudiendo variar la presión del primero.

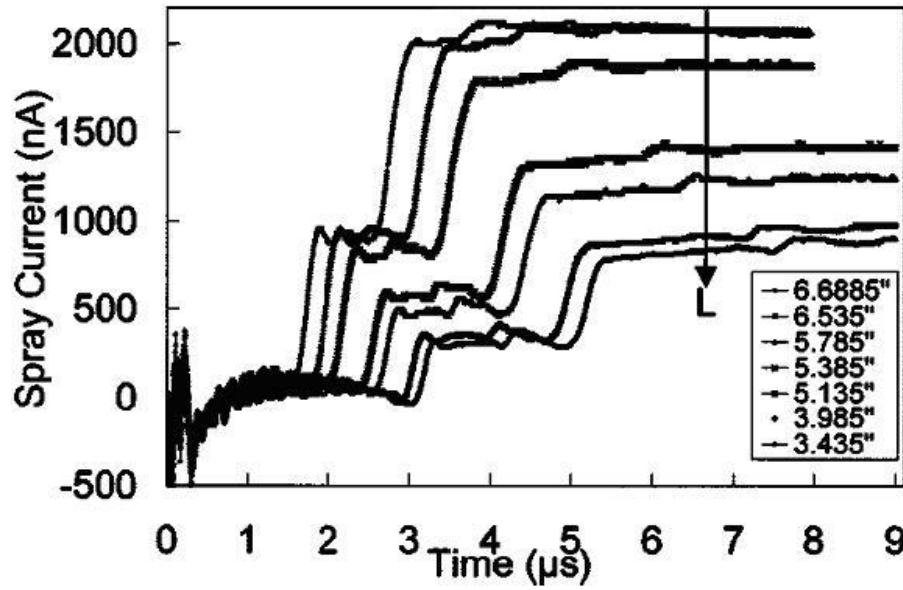
La resolución temporal del sistema está limitada en primera aproximación por el parámetro  $\Delta L/L$ , que varía entre 3.2% y 1.6%, dependiendo de la posición del colector. La resolución está también limitada por el tiempo de caída del voltaje en la malla que hace de puerta y el tiempo de respuesta del electrómetro, de unos 100 ns.

El procedimiento experimental seguido, consiste en fijar una distancia de vuelo  $L$ , aplicar un voltaje a la puerta (de unos 2200 V) aproximadamente, e interrumpir súbitamente este voltaje a un tiempo  $t = 0$  con ayuda de un interruptor de diseño especial, mientras simultáneamente empieza la adquisición de datos de la distribución  $I(t)$  visualizada en el osciloscopio.

Los líquidos probados han sido el EMI-BF<sub>4</sub> y el EMI-Im, mostrando en este trabajo los resultados procedentes del primero de los líquidos. Los experimentos discutidos en mayor detalle, corresponden a las siguientes condiciones:  $V_n=2282V$ ;  $V_e = -700 V$ ;  $\Delta P = 15 Torr$

## **Resultados experimentales**

La figura 6.5.1, refleja las distribuciones  $I(t)$  para el caso mencionado. La forma de proceder ha sido, colocar el colector a una cierta distancia  $L$  a la cual se recoge todo el spray, y luego ir retrasándolo progresivamente, registrando la curva en cada posición. De esta forma se puede estudiar la distribución espacial del haz iónico.



**Figura 6.5.1.** Gráfica de la emisión iónica a diferentes distancias para el EMI-BF<sub>4</sub>

Las diferentes tipos de partículas se reflejan en forma de escalones. La altura total de cada escalón se puede representar en función del ángulo  $\theta$  de impacto en colector, calculado mediante:

$$\tan \theta = \frac{R_{co}}{L} \quad (6.5.1)$$

Donde  $R_{co}$  es el radio del colector (6,604 cm) y  $L$  la distancia de vuelo (variable). Las gráficas 6.5.2 y 6.5.3 muestran la contribución de cada partícula (monómero y dímero) en función de el coseno de  $\theta$ , calculado como:

$$\cos \theta = \left( 1 + \frac{R_{co}^2}{L^2} \right)^{-1/2} \quad (6.5.1)$$

Se usa el coseno del ángulo en lugar del ángulo en si mismo por se la variable natural de las curvas TOF).

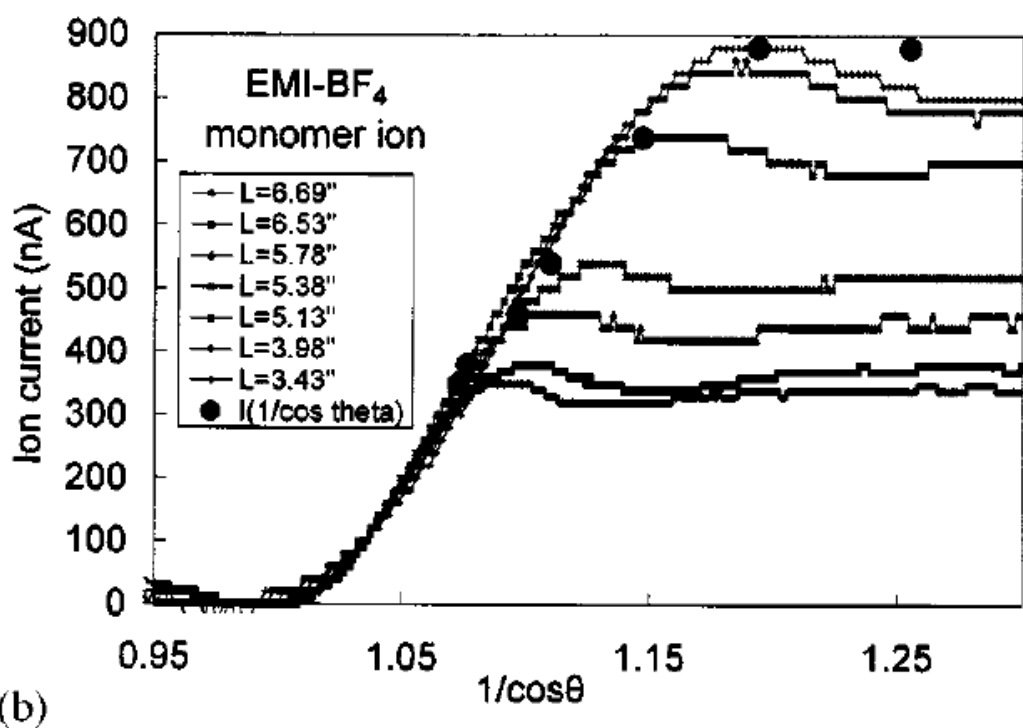


Figura 6.5.2. Emisión iónica del monómero del EMI-BF<sub>4</sub> en función del ángulo

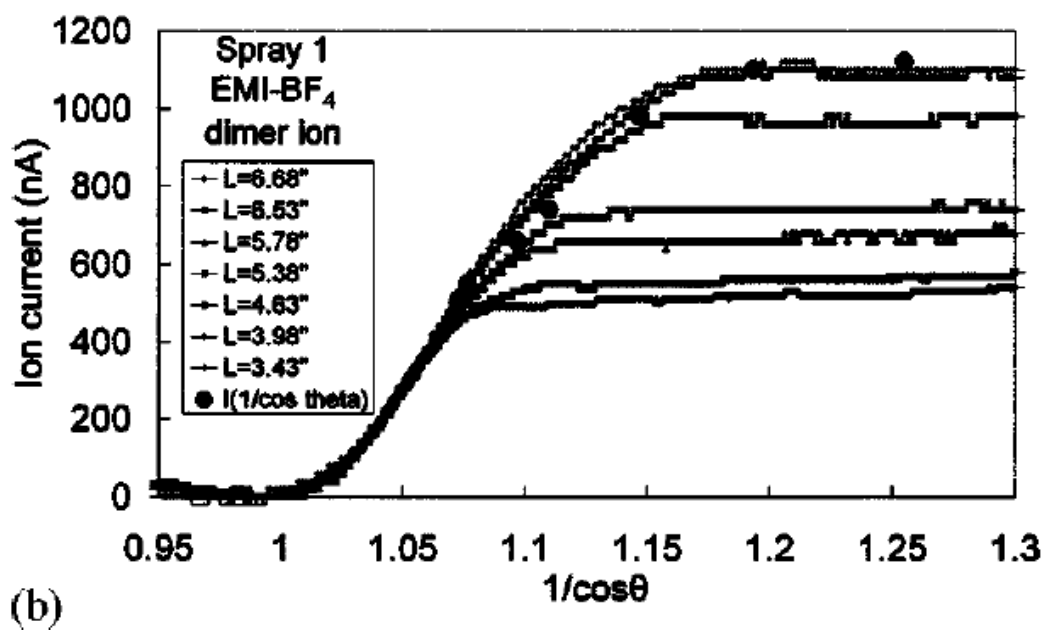


Figura 6.5.3. Emisión iónica del dímero del EMI-BF<sub>4</sub> en función del ángulo

### a) Distribución de energías

Cada escalón que se observa en la figura representa una especie diferente, correspondiendo el primer escalón al monómero y el segundo al dímero. La diferencia en tiempos entre el principio y final de cada escalón, es debida a que mientras el ion que recorre una trayectoria mas larga  $L_2$  lo hace hasta el extremo radial del colector, el que recorre la trayectoria mas corta  $L_1$  incide en el eje del colector.

Podemos calcular las velocidades  $u_1 = L_1/t_1$  y  $u_2 = L_2/t_2$  para ambos iones y ver así la distribución de velocidades, como muestran las tablas siguientes. Para el monómero (Tabla 6.5.1), se observa que la diferencia en velocidades entre el ion más alejado al eje y el más cercano es para el peor de los casos del 1.6%, mientras que ambos tiempos y ambas distancias difieren mucho más entre sí. El cuadrado de esta diferencia es la diferencia de energías entre ambos iones, la cual es 2.7% para el mencionado caso (el peor de todos). Teniendo en cuenta que la resolución del sistema para dicha situación es del 3.6%, podemos afirmar que la emisión de monómeros es monoenergética.

Actuando de igual manera calculamos las diferencias de velocidades y de energías del dímero para todas las distancias, observando un comportamiento similar al descrito por el monómero. La diferencia de energías es en todos los casos menor a la resolución del sistema. Obteniendo para el peor de los casos una diferencia de energías del 2.7 %.

La velocidad media del monómero es 56.81 Km/s mientras que la del dímero es de 34.67 Km/s. Haciendo el cuadrado de sus velocidades y multiplicando los valores por sus masas correspondientes (monómero = 111.2 uma y dímero = 309.2 uma) obtenemos las energías de cada una de las dos partículas, observando que la diferencia entre ambas es del 3%, comparable al error de medida.



$L_1$ [cm] (longitud axial)	$L_2$ [cm] (longitud axial*Cos $\theta$ )	$t_1$ [ $\mu$ s]	$t_2$ [ $\mu$ s]	$u_1$ [Km/s]	$u_2$ [Km/s]	$ u_1 - u_2 /V_{\max}$ [%]	$ u_1 - u_2 ^2/u_{\max}^2$ [%]
8.73	10.94	1.524	1.88	57.25	58.20	1.6	2.7
10.12	12.09	1.8	2.12	56.23	57.01	1.4	1.8
11.76	13.49	2.028	2.324	57.99	58.04	0.9	0.0
13.68	15.19	2.424	2.712	56.43	56.01	0.8	0.6
14.69	16.11	2.596	2.848	56.60	56.56	0.1	0.0
16.60	17.86	2.912	3.172	57.00	56.32	1.2	1.4
16.99	18.23	3.048	3.284	55.74	55.50	0.4	0.2

**Tabla 6.5.1.** Distribución de velocidades para el monómero.

$L_1$ [cm] (longitud axial)	$L_2$ [cm] (longitud axial*Cos $\theta$ )	$t_1$ [ $\mu$ s]	$t_2$ [ $\mu$ s]	$u_1$ [Km/s]	$u_2$ [Km/s]	$ u_1 - u_2 /V_{\max}$ [%]	$ u_1 - u_2 ^2/u_{\max}^2$ [%]
8.73	10.94	2.506	3.096	34.82	35.34	1.5	2.2
10.12	12.09	2.94	3.452	34.43	35.01	1.7	2.8
11.76	13.49	3.312	3.825	35.51	35.26	0.7	0.5
13.68	15.19	3.964	4.404	34.50	34.49	0.1	0.0
14.69	16.11	4.208	4.674	34.92	34.47	1.3	1.7
16.60	17.86	4.768	5.2	34.81	34.35	1.3	1.7
16.99	18.23	4.968	5.402	34.20	33.74	1.3	1.8

**Tabla 6.5.2.** Distribución de velocidades para el dímero.

## b) Distribución espacial

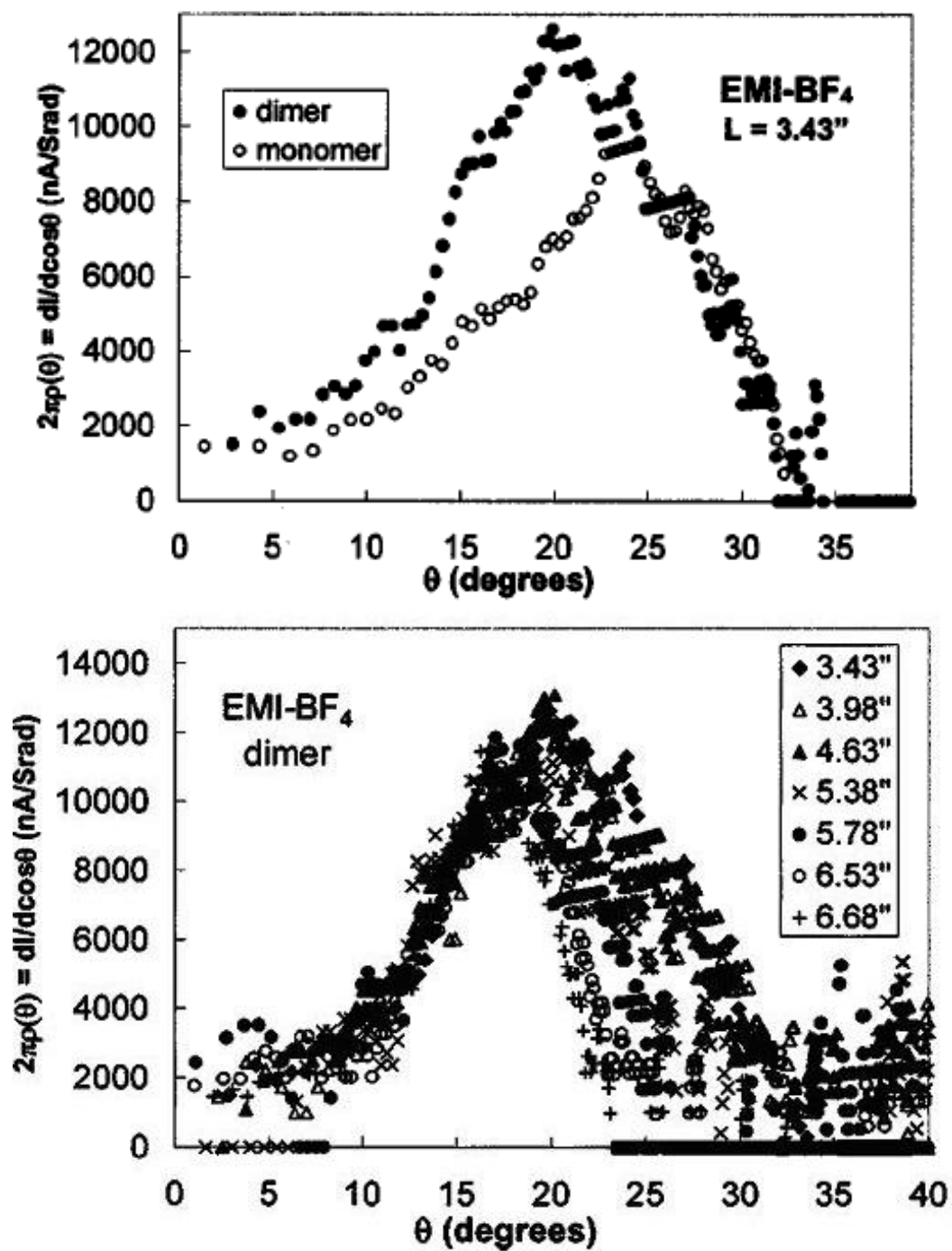
Para estudiar mejor la forma en la que los iones se distribuyen en el espacio, definamos el flujo de corriente  $\rho(\theta)$  por unidad de ángulo sólido. La corriente  $I(\theta)$  recogida por el disco en el ángulo polar  $\alpha$  es la integral entre 0 y  $2\pi\rho(\theta) \sin\theta d\theta$ , de forma que:

$$2\pi\rho(\theta) = -dI(\theta)/d\cos(\theta)$$

La derivada  $dI(\theta)/d\cos(\theta)$  ha sido obtenida de la curva TOF, tomando nueve puntos sobre los cuales se calcula la pendiente por regresión lineal y asignando el valor al punto central (quinto) de la serie. La ecuación anterior nos sirve para mostrar la densidad de corriente por unidad de ángulo sólido (estereoradián) y representar así las figuras 6.5.2 y 6.5.3.

La gráfica 6.5.2 muestra los valores para el monómero y el dímero situando el colector a la distancia más corta (8.7cm). La gráfica 6.5.3 muestra las densidades del dímero a todas las distancias estudiadas.

En la gráfica 6.5.2, la densidad de corriente varía entre  $0^\circ$  y  $34^\circ$ , con un máximo en  $25^\circ$  para el monómero y de  $20^\circ$  para el dímero. Sorprendentemente, el cono de partículas emitidas empieza estando casi vacío en el eje, y aumenta su densidad a medida que nos alejamos del eje hasta alcanzar un máximo y volver a disminuir.



Figuras 6.5.4 y 6.5.5. Densidad de corriente en función del ángulo.



## 7. Conclusiones

Las principales aportaciones del presente trabajo son dos: en primer lugar se ha construido una instalación para la caracterización de electrosprays, con capacidad para medir su tiempo de vuelo, a partir del cual se pueden inferir mediante cálculo propiedades determinantes en el campo de la propulsión, pero también en otros campos como la espectrometría de masas. Con carácter particular, cabe destacar en dicha instalación la posibilidad de calentar el líquido a estudiar, lo cual permite ampliar las condiciones de estudio y posibilidades de aplicación variando su conductividad.

En segundo lugar, la exploración de diversos líquidos de la familia de los líquidos iónicos para su uso principal en aplicaciones de propulsión eléctrica. La motivación inicial de búsqueda de regímenes iónicos de emisión, origina en un primer momento la aparición de diversos regímenes mixtos (iones y coloides simultáneamente) de relevante interés, llegando a alcanzar emisiones iónicas dominantes. Los regímenes mixtos estudiados reflejan experimentalmente un comportamiento de moderado interés propulsivo, tal y como se comprobó previamente de forma teórica, consistente en bajos impulsos específicos y rendimientos, aunque elevados empujes y amplios rangos de estabilidad;

parámetros que no obstante mejoran al acercarse a las condiciones puras de emisión. El estudio de estos regímenes ayuda además a comprender la física de generación de las emisiones iónicas.

La ausencia total de gotas en determinadas condiciones, permite por primera vez demostrar la existencia de un régimen iónico puro vía electrospray. Dichas condiciones son relacionadas con la elevada conductividad y tensión superficial, propiedades sobre las cuales se aportan valores característicos para la aparición de dicho régimen.

La uniformidad en el tamaño de las partículas emitidas, se demuestra teórica y experimentalmente como variable determinante para mejorar los parámetros propulsivos anteriormente más desfavorecidos (rendimiento e impulso específico) logrando valores superiores al 90% y del orden de miles de segundos respectivamente, en amplios rangos de actividad para los regímenes iónicos encontrados.

La existencia de dicho régimen, tiene además importantes implicaciones en el campo de la espectrometría de masas, ya que permite especular con la posibilidad de diluir una molécula de gran tamaño (una proteína por ejemplo) en un líquido de las características mencionadas, de forma que al formar un electrospray que solo emita iones, no tenga más remedio que emitir dicha proteína en forma de ion, convirtiendo de esta manera el sistema en un medio para aislar dicha proteína, como paso previo para el cálculo de su masa, que resulta ser una variable fundamental en la caracterización de macromoléculas biológicas.

La resolución de la instalación permite la identificación de diversos tipos de iones, caracterizando las partículas emitidas en los diferentes regímenes y observando un comportamiento recurrente para el régimen iónico, consistente en una emisión dominada por el dímero, con cierta cantidad de monómero y en algunos casos la aparición del trímero.

Dicha resolución resulta también determinante para la extensión del estudio hacia regímenes iónicos más pesados (con iones en el entorno del kiloDalton), cuyo interés resulta notorio, previa demostración de existencia de una masa óptima en propulsión eléctrica, como consecuencia de la necesidad de contabilizar el peso de la fuente de energía, que se encuentra por encima de las fuentes iónicas tradicionales (Xe, Cs, etc) y de menor tamaño que las partículas de propulsión coloidal.

Por último el análisis energético y distribución espacial del régimen iónico puro, ayuda a su caracterización física para su uso en propulsión eléctrica. La baja dispersión energética observada, completa a demás la bondad de aplicación potencial también en espectrometría.

Respecto a los trabajos futuros, son numerosos los estudios potenciales. En primer lugar la validez de las leyes de escala tradicionales para los líquidos iónicos en régimen coloidal. Adicionalmente el desarrollo de un modelo teórico más detallado basado en las consideraciones expuestas sobre la conductividad y la tensión superficial, además de la energía de activación. La posibilidad de medir las constantes físicas más relevantes a elevadas temperaturas sería sin duda de gran interés. Por último la continua exploración y caracterización de nuevos compuestos, que permitirá aportar mayor conocimiento sobre el fenómeno y extender el rango de aplicaciones.





## 8. Bibliografía

- [1] Barrero, A., Gañán-Calvo, A. M., Davil, J., Palacio, A. y Gómez, E.. "Low and High Reynolds Number Flow inside Taylor Cones". *Phys. Rev. E*, 58, 6, 1998.
- [2] Barrero, A., Lopez-Herrera, J. M., Boucard, A., Loscertales, I. G., Marquez, M. "Steady Cone-jet Electrosprays in Liquid Insulators Baths". *Journal of Colloid Interface Science*. 272:104-108, 2004.
- [3] Barrero, A., Loscertales, I. G. y Márquez, M. "Microchorros y nanochorros". *Investigación y Ciencia*, 44-51, 2005.
- [4] Bocanegra, R., Fernández de la Mora, J. y Gamero-Castaño, M. "Ammonium electrolytes quench ion evaporation in colloidal propulsion". *Journal of Propulsion and Power*, 20(4):728-735, 2004.
- [5] Bonhote, P., Dias, A. P., Papageorgiou, N., Kalyanasundaram, M., Gretzel, M., "Hydrophobic, highly conductive ambient temperature molten salts". *Inorg. Chem.* 35, 1168, 1996.
- [6] Carretero, J., Martínez-Sánchez, M., "Quasi-one-dimensional Numerical Simulation of a Single Emitter Colloidal Jet". *38th JPC*, Indianápolis, Indiana, Julio 2002.
- [7] Castro C. Larriba, Fernandez de la Mora, J., Lozano, P., Sümer, S., Yoshida, Y. y Saito, G. "Effect of liquid properties on electrosprays from externally wetted ionic liquid ion sources". *Journal of Applied Physics* 102, 2007.
- [8] Castro, S. "Ionic emission from Taylor cone". PhD thesis, Yale University, 2009.
- [9] Chen, D. R. y Pui, D. Y. H. "Experimental investigation of scaling laws for electrospraying: Dielectric constant effect". *Aerosol Science and Technology*, 27(3):367-380, 1997.
- [10] Cherney, L. T. "Electrohydrodynamics of electrified liquid menisci and emitted jets". *Journal of Aerosol Science*, 30(7):851-862. 1999a
- [11] Cherney, L. T. "Structure of Taylor cone-jets: limit of low flow rates". *Journal of Fluid Mechanics*, 378:167-196, 1999.
- [12] Chiu, Y., Austin B. L., Dressler, R. A., Levandier, D., Murray, P. T., Lozano, P., Martínez-Sánchez, M. "Mass Spectrometric Analysis of Colloid Thruster Ion Emission from Selected Propellants". *Journal of Propulsion and Power*, 21(3):416-423, 2005.

- [13] Ch Y., Austin B. L., Dressler, R. A., Levandier, D., Murray, P. T., Lozano, P., Martínez-Sánchez, M. "Mass Spectrometric Analysis of Ion-Emission from Selected Colloid Thruster Fuels". AIAA paper 2003-4848, 2003.
- [14] Cloupeau, M., Prunet-Foch, B. "Electrostatic spraying of liquids in cone-jet mode". *Journal of Electrostatics*, 22(2):135-159, 1989.
- [15] Cloupeau, M., Prunet-Foch, B. "Electrostatic spraying of liquids. Main Functioning Modes". *Journal of Electrostatics*, 25:165-184, 1990.
- [16] Cloupeau, M., Prunet-Foch, B. "Electrohydrodynamic Spraying Functioning Modes: A Critical Review". *Journal of Electrostatics*, 25:1021-1036, 1994.
- [17] Cohen, E.C., Somol, J. y Gordon, D. A. "A 100 kV, 10-W heavy particle thruster". AIAA 65-377, 2nd annual meeting, S. Francisco, CA, 1965.
- [18] Cook, K. D. *Mass Spectrom. Rev.* 5(467), 1986.
- [19] Dole, M., Mack, L.L., Hines, R.L., Mobely, R.C., Ferguson, L.D., Alice, M.B., Molecular beams of macroions, *J. Chem. Phys.*, 49(5):2240-2249, 1968.
- [20] Garoz, D., Bueno, C., Larriba, C., Castro, S., Romero-Sanz, I., Fernández de la Mora, J., Yoshida, Y. y Saito, G. "Taylor cones of ionic liquids from capillary tubes as sources of pure ions: The role of surface tension and electrical conductivity". *Journal of Applied Physics*, 102(6):064913, 2007.
- [21] Garoz, D. "Flujos en Superficies Libres. Electrospray y Generación de Burbujas". Tesis doctoral, ETSIA, 2010.
- [22] Fenn, J. B., Mann, M., Meng, C. K., Wong, S. F., y Whitehouse, C. M. "Electrospray Ionization for Mass-Spectrometry of Large Biomolecules". *Science*, 246(4926): 64-71, 1989.
- [23] Fernández de la Mora, J. "The Effect of Charge Emission from Electrified Liquid Cones. *Journal of Fluid Mechanics*, 243:561-574, 1992.
- [24] Fernández de la Mora, J. "On the Outcome of the Coulombic Fission of a Charged Isolated Drop". *Journal of Colloid and Interface Science*, 178, 1996.
- [25] Fernández de la Mora, J. "The Fluid Dynamics of Taylor Cones". *Annu. Rev. Fluid Mech.* 39:217-243, 2007.

- [26] Fernández de la Mora, J., Loscertales, I. G. "The current transmitted through an electrified conical meniscus". *Journal of Fluid Mechanics*, 260:155-184, 1994.
- [27] Fernández de la Mora, J., Navascues, J., Fernández, F., y Rosell-Llompart, J. "Generation of submicron monodisperse aerosols in electrosprays". *Journal of Aerosol Science*, 21, suppl. 1, S673-S676, 1990.
- [28] Fuller J., Carlin, R. T., y Osteryoung, R. A. "The room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: Electrochemical couples and physical properties", *J. Electrochemical Soc.* 144, 3881-3886, 1997.
- [29] Gamero-Castaño, M. y Hruby, V. "Electrospray as a source of nanoparticles for efficient colloid thrusters". *Journal of Propulsion and Power*, 17(5):977-987, 2000.
- [30] Gamero-Castaño, M. y Hruby, V. "Electric measurements of charged sprays emitted by cone-jets". *Journal of Fluid Mechanics*, 459:245-276, 2002.
- [31] Gamero-Castaño, M. y Fernández de la Mora, J. "Direct measurement of ion evaporation kinetics from electrified liquid surfaces". *Journal of Chemical Physics*, 113(2):815-832, 2000.
- [32] Gañán-Calvo, A., M. "Cone-jet Analytical Extension of Taylor's Electrostatic Solution and the Asymptotic Universal Scaling Laws in Electrospraying". *Physical Review Letters*, 79(2):217-220, 1997.
- [33] Gañán-Calvo, A. M. "On the Theory of Electrohydrodynamically Driven Capillary jets". *Journal of Fluid Mechanics*, 335:165-188, 1997.
- [34] Gañán-Calvo, A. M. "On the General Scaling Theory for Electrospraying". *Journal of Fluid Mechanics*, 507:203-212, 2004.
- [35] Gañán-Calvo, A. M., Davila, J. y Barrero., A. "Current and droplet size in the electrospraying of liquids. Scaling laws". *Journal of Aerosol Science*, 28(2):249-275. 1997
- [36] Gieniec, J, Mack, L.L., Nakamae, K., Gupta, C., Kumar, V., Dole, M., "Electrospray mass spectroscopy of macromolecules: application of an ion-drift spectrometer". *Biomed Mass Spectrom.* 11(6), 1984
- [37] Goddard, R. H. "Goddard: an Autobiography. Robert H. Goddard Notebook dated September 6, 1906". *Astronautics*, 4, 24, 1959.
- [38] Gómez, A. y Tang, K. Q. "Charge and Fission of Droplets in Electrostatic Sprays". *Physics of Fluids*, 6(1):404-414, 1994.

- [39] Gordon, C. M., Holbrey J. D., Kennedy A. R., Seddon K. R., "Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts". *Journal of Materials Chemistry*, 8, 2627-2636, 1998.
- [40] Guerrero, I., Bocanegra, R., Higuera F. J. y Fernández De la Mora, J. "Ion evaporation from Taylor cones of propylene carbonate mixed with ionic liquids". *Journal of Fluid Mechanics*, 591:437–459, 2007.
- [41] Hagiwara, R. y Ito, Y. "Room temperature ionic liquids of alkylimidazoliumcations and fluoroanions". *Journal of Fluorine Chemistry*, 105:221–227, 2000.
- [42] Hasan M., Kozhevnikov, I. V., Siddiqui, M. R. H., Steiner A., Winterton, N., *Inorganic Chemistry*, 38, 5637-5641, 1999.
- [43] Higuera, F., J. "Flow Rate and Electric Current Emitted by a Taylor Cone". *Journal of Fluid Mechanics*, 484:303-327, 2003.
- [44] Higuera, F. J. "Charge separation in the conical meniscus of an electrospray of a very polar liquid: Its effect on the minimum flow rate". *Physics of Fluids*, 21(3):032104, 2009.
- [45] Higuera, F. J. y Barrero, A. "Electrosprays of very polar liquids at low flow rates". *Physics of Fluids*, 17(1):018104, 2005.
- [46] Huberman, M. N., y Rosen, S. G. "Advanced High-Thrust Colloid Sources". *Journal of Spacecraft* 11(7):475-480, 1974.
- [47] Iribarne, J.V, Dziedzic, P.J., Thomson, B.A., "Atmospheric pressure ion evaporation-mass spectrometry". *Int. J. Mass Spectrom Ion Process Phys.*, 50(3), 1983.
- [48] Iribarne, J. V. y Thomson, B. A. "On the Evaporation of Small Ions from Charged Droplets". *Journal of Chemical Physics*, 64(6):2287-2294, 1976.
- [49] Jahn, Robert G., "Physics of Electric Propulsion". *McGraw-Hill Series in Missile and Space Technology*, 1968.
- [50] Kidd, P. W. y Shelton H.. "Life test (4350 hours) of an advanced Colloid thruster module". In *10th AIAA Electric Propulsion Conference, Lake, Tahoe, Nevada*, October 1973.
- [51] Kotter, F. y Benninghoven, A. *Appl. Surf. Sci.* 133(47), 1998.
- [52] Krohn Jr., V.E., "Glycerol Droplets for Electrostatic Propulsion". *ARS Electric propulsión conference*, Berkeley, CA, 1962.

- [53] Landau, L. D. & Lifshitz. E. M. "Electrodynamics of Continuous Media". Capítulo 1. Oxford Press, Pergamon. 1960.
- [54] Larriba, C., Castro, S., Fernánandez de la Mora y Lozazo, P. "Monoenergetic Source of Kilodalton Ions from Taylor Cones of Ionic Liquids". *Journal of Applied Physics* 101, 2007.
- [55] Larriba, C., Garoz, D., Bueno, C., Romero-Sanz, I., Castro, S., Fernández de la Mora, J., Yoshida, Y., Saito, G., Hagiwara, R., Matsumoto, K. y J. Wilkes. "Ionic Liquids: Not Just Solvents Anymore", *chapter Taylor cones of ionic liquids as ion sources: The role of electrical conductivity and surface tension*, Oxford University Press, 308-319, 2007.
- [56] Larsen, A. S., Holbrey J. D., ham F. S., Reed, C. A. *Journal. Am. Chem. Soc.* 122, 7264-7272, 2000.
- [57] Loscertales, I. G., Barrero, A., Guerrero, I., Cortijo, R., Márquez, M., y Gañán-Calvo, A. M. "Micro/nano encapsulation via electrified coaxial liquid Jets". *Science*, 295(5560):1695-1698, 2002.
- [58] Loscertales, I. G. y Fernández de la Mora, J. "Experiments on the kinetics of field evaporation of small ions from droplets". *Journal of Chemical Physics*, 103(12):5041-5060, 1995.
- [59] Lozano, P. C. "Studies on the Ion-Droplet Mixed Regime in Colloid Thrusters". *PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology*, 2003.
- [60] Lozano, P., Martínez-Sánchez, M. "Ionic Liquid Ion Sources: characterization of externally wetted emitters". *Journal of Colloid and Interface Science*.282, 415-421, 2005.
- [61] Martínez-Sánchez, M., Fernández de la Mora, J., Hruby, V., Gamero-Castaño, M., y Khayms, V. "Research no colloid thrusters. IEPC 99-014, 1999.
- [62] Mahoney, J. F., Perel, J., Sujo, C., y Andersen J.C. "Surface cleaning using energetic microcluster beams", *Solid State Technology*, 41, 149, 1998.
- [63] Martino, W., Fernández de la Mora, J., Yoshida, Y., Saito, G. y J. Wilkes. "Surface tension measurements of highly conducting ionic liquids". *Green Chemistry*, 8:390-397, 2006.
- [64] McEwen, A. B., H.L. Ngo, LeCompte, K., y Goldman, J. L., *Journal of Electrochem. Soc.* 146, 1687, 1995.
- [65] Merrigan, T. L., Bates, E. D., Dorman, S. C., Davis, J., H., *Chem. Commun.* 2051-2052, 2000.

- [66] Ngo H. L., Lecompte K., Hargens L., McEwen A. B. *Thernocho. Acta*, 357, 97-102, 2000.
- [67] Oberth, H., "Wege zur Raumschiffahrt", *R. Oldenbourg KG*, Munich, 1929.
- [68] Oberth. H., "Main into Space", *Harper & Row, Publishers Incorporated*, New York, 1957.
- [69] Pantano, C., Gañan-Calvo, A.M., Barrero, A. "Zeroth-order, Electrohydrostatic solution for electrospraying in cone-jet mode". *Journal of Aerosol Science*, 25:1065-77, 1994.
- [70] Perel, J., Mahoney, J. F., Moore, R. D., y Yahiku, A. Y. "Research on a Charged Particle Bipolar Thruster", *AIAA Paper 67-728*, Sept. 1967.
- [71] Prewett, P. D., y Mair, G. L. R. "Focused ion beams from LMIS". *Wiley*, New York, 1991.
- [72] Rayleigh, L. "On the instability of jets". *Proceedings of the London Mathematical Society*, 10:4-13, 1879.
- [73] Rayleigh, L. "On the Equilibrium of Conducting Masses charged with Electricity". *Philosophical Magazine*. 14:184-86, 1882. .
- [74] Roberts, J. y Lye, G. J. *ACS Symp. Ser.* 818, 347, 2002 (así como numerosos artículos en el mismo libro).
- [75] Romero-Sanz, I., Bocanegra, R., Fernández de la Mora, J. y Gamero-Castaño, M. "Source of heavy molecular ions based on Taylor cones of ionic liquids operating in the pure ion evaporation regime". *Journal of Applied Physics*, 94(5):3599–3605, 2003.
- [76] Romero-Sanz, I., Aguirre de Carcer, I., y Fernández de la Mora Electric propulsion based on heated Taylor cones of ionic liquids". *39<sup>th</sup> Joint Propulsion Conference (AIAA/ASME/SAE/ASEE)*. Huntsville, AL, EEUU, 2003.
- [77] Romero-Sanz, I. y Fernández de la Mora, J. "Energy distribution and spatial structure of electrosprays of ionic liquids in vacuo". *Journal of Applied Physics*, 95(4):2123–2129, 2004.
- [78] Romero-Sanz, I., Aguirre de Carcer, I., y Fernández de la Mora, J. "Ionic Propulsion Based on Heated Taylor Cones of Ionic Liquids". *Journal of Propulsión and Power* 21(2), 2005.
- [79] Rosell-Llompart, J. y Fernández de la Mora, J. "Generation of monodisperse droplets 0.3 to 4  $\mu$ -m in diameter from electrified cone-jets of highly conducting and viscous-liquids". *Journal of Aerosol Science*, 25(6):1093-1119, 1994.

- [80] Singer, S. y Farber, M. "Electro-propulsion with colloids". *Astronautics*, 1962.
- [81] Stuhlinger, E. "Ion Propulsion for Space Flight". *McGraw-Hill*, 1964.
- [82] Suarez, P. A. Z., Einloft, S., Dullius, J. E. L., De Souza, R. F., Dupont, J. *Journal de Chimie Physique et de Physico-chimie biologique*, 95, 1626-1639, 1998.
- [83] Tang, A., Gomez, A. "On the Structure of an Electrostatic Spray of Monodisperse Droplets". *Physics of Fluids*. 6(7):2317-2332, 1994.
- [84] Taylor, G. I. "Desintegration of Water Drops in an Electric Field". *Proceedings of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*. 280:3883-397, 1964.
- [85] Taylor, G. I. "The Stability of Horizontal Fluid Interface in Vertical Electric Fields". *Journal of Fluid Mechanics*. 2:1-15. 1965
- [86] Thomson, B. A. e Iribarne, J. V. "Field-induced ion evaporation from liquid surfaces at atmospheric-pressure". *Journal of Chemical Physics*, 71(11):4451-4463, 1979.
- [87] Velásquez, L. The desing, fabrication and testing of microfabricated linear and planar colloid thruster arrays". PhD thesis. Massachusetts Institute of Technology, 2004.
- [88] Velásquez, L., Carretero, J., Akinwande, A. I., y Martínez-Sánchez. "The Concept and Development of a Micro-fabricated colloid thruster array". AIAA-2003-4850, 2003.
- [89] Wilkes, J. S., y Zawarotko, M. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 13, 965-967, 1992.
- [90] Wong, R., Hill, P., Blenkinsopp, N. P., Lockyer, D. E., Weibel, y Vickerman, J. C. *Appl. Surf. Sci.* 203(219), 2003.
- [91] Xu, W. y Angell, C. A. "Solvent-free electrolytes with aqueous solution - Like conductivities". *Science*, 302(5644):422-425, 2003.
- [92] Zeleny, J. "The Electrical Discharge from Liquid Points and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at their Surfaces". *Physical Review*, 3(2):69-91, 1914.
- [93] Zeleny, J. "On the conditions of instability of electrified drops with applications to the electrical discharge from liquid points", *Proc. Camb. Phil. Soc.* 18:71-83, 1915.





## Anexo A. Glosario de términos

$A$	Constante de proporcionalidad [W/kg]
$a$	Radio local de la región de transición ente cono y chorro [m]
$B$	Constante de proporcionalidad
$b$	Velocidad específica de reacción química
$C$	Constante de proporcionalidad
$c$	Concentración de iones en la superficie de una gota
$d$	Distancia de vuelo de las partículas [cm]
$e$	Carga del electrón o carga unitaria ( $1,602 \times 10^{-19}$ C)
$E$	Campo eléctrico (V/m)
$E_{max}$	Campo eléctrico máximo (V/m)
$E_n$	Campo eléctrico normal a la superficie (V/m)
$E_t$	Campo eléctrico tangencial a la superficie (V/m)
$E_k$	Campo eléctrico en el menisco (V/m)
$F$	Fuerza [N]
$f_i$	Fracción de corriente iónica [-]
$f_i^m$	Fracción de masa iónica [-]
$g$	Aceleración de la gravedad ( $9,81 \text{ m/s}^2$ )
$h$	Constante de Planck ( $6,626 \times 10^{-34}$ J s)
$I$	Corriente eléctrica [A]
$I_{monómero}$	Intensidad de corriente eléctrica del monómero [A]
$I_{dímero}$	Intensidad de corriente eléctrica del dímero [A]
$I_{trímero}$	Intensidad de corriente eléctrica del trímero [A]
$I_g$	Intensidad de corriente eléctrica de gotas [A]
$I_i$	Intensidad de corriente eléctrica iónica [A]
$I_k$	Intensidad de corriente eléctrica de la partícula $k$ [A]
$I_{sp}$	Impulso específico [s]
$I_{sup}$	Intensidad de corriente eléctrica superficial de convección [A]
$\hat{I}_{sp}$	Impulso específico normalizado [-]
$j$	Densidad de corriente eléctrica [A/Cm]

$K$	Conductividad eléctrica [S/m]
$k$	Constante de Boltzmann ( $1,3806504 \times 10^{-23}$ J/K)
$L$	Longitud de vuelo de las partículas [m]
$L_{Ch}$	Longitud característica del chorro según Cherney [m]
$m^+$	Masa catión [uma]
$m^-$	Masa anión [uma]
$m_c$	Masa del combustible de un sistema de propulsión [kg]
$m_f$	Masa de la fuente eléctrica en un sistema de propulsión eléctrico [kg]
$m_T$	Masa del sistema de propulsión [kg]
$\dot{m}$	Flujo másico [kg/s]
$\dot{m}_k$	Flujo másico de las partículas $k$ [kg/s]
$N$	Número de cargas elementales
$\hat{n}$	Vector normal unitario
$P$	Presión [Pa]
$P(\theta)$	Función de Legendre (grado $\frac{1}{2}$ y orden 0)
$Q$	Caudal [m <sup>3</sup> /s]
$Q(\theta)$	Función de Legendre (grado $\frac{1}{2}$ y orden 0)
$q$	Carga eléctrica [C]
$q_k$	Carga eléctrica de la partícula $k$ [C]
$q_g$	Carga eléctrica de una gota (C)
$R$	Radio [m]
$R_c$	Radio del tubo capilar [m]
$R_g$	Radio de la gota [m]
$r_i$	Radio del ion [m]
$\hat{r}$	Longitud característica región de transición chorro y cono $t_{res} = t_{rel}$ [m]
$r_{Ga}$	Radio característico del chorro según Gañán-Calvo teniendo en cuenta el efecto del caudal [m]
$r_{Ch}$	Radio característico del chorro según Cherney teniendo en cuenta el efecto del caudal [m]
$r_F$	Radio característico del chorro generalizada por Fernández de Mora teniendo en cuenta el efecto del caudal [m]
$T$	Empuje [N]

$T_{fus}$	Temperatura de fusión [°C]
$T_k$	Empuje asociado a la partícula $k$ [N]
$T_{nm}$	Tensor de esfuerzos electromagnéticos o de Maxwell
TOF	Tiempo de vuelo [s]
$t$	Tiempo [s]
$t_{\text{MONÓMERO}}$	Tiempo de vuelo del monómero [s]
$t_{\text{DÍMERO}}$	Tiempo de vuelo del dímero [s]
$t_{\text{TRÍMERO}}$	Tiempo de vuelo del trímero [s]
$t_{res}$	Tiempo de residencia de la partícula fluida [s]
$t_{rel}$	Tiempo eléctrico de relajación [s]
$u$	Velocidad [m/s]
$u_k$	Velocidad de la partícula $k$ [m/s]
$u_s$	Velocidad superficial [m/s]
$V$	Potencial eléctrico [V]
$V_{ap}$	Potencial aplicado por la fuente de alimentación [V]
$V_{ac}$	Potencial de aceleración [V]
$V_p$	Potencial entre el capilar y la punta del cono [V]
$\Delta V$	Amplitud del voltaje de una distribución de partículas [V]
$W$	Trabajo [W]
$W_{max}$	Energía necesaria para solvatación o depresión de Schottky [J]
$x$	Eje de abscisas
$y$	Eje de ordenadas
$\sigma$	Densidad de carga superficial [C/m <sup>2</sup> ]
$\gamma$	Tensión superficial [N/m], en ocasiones en [dyn/cm]
$\mu$	Viscosidad dinámica [cP = mPa s]
$\alpha_T$	Ángulo del cono de Taylor = 49.29°
$\Phi$	Función potencial
$\Delta G^0$	Energía total de solvatación de un ion ( $\Delta G_s^0 + \Delta G_e$ ) [J/mol]
$\Delta G_s^0$	Entalpía libre de Gibbs [J/mol]
$\Delta G_e$	Contribución electrostática a la entalpía libre [J/mol]
$\Delta G^+$	Aumento de la barrera energética del ion en una gota [J/mol]
$\epsilon$	Constante dieléctrica relativa [-]

$\epsilon_0$	Constante dieléctrica del vacío ( $8.854 \times 10^{-12}$ F/m)
$\tau_n$	Esfuerzo eléctrico normal a la superficie [ $\text{N/m}^2$ ]
$\tau_t$	Esfuerzo eléctrico tangencial a la superficie [ $\text{N/m}^2$ ]
$\eta$	Caudal adimensional [-]
$\eta_p$	Rendimiento propulsivo [%]
$\rho$	Densidad ( $\text{Kg/m}^3$ )
$\rho_c$	Densidad de carga superficial [ $\text{C/m}^3$ ]
$\zeta$	Ratio de carga específica coloidal respecto de la iónica [-]
$\delta$	Diferencia de altura entre el máximo y el mínimo de un líquido en un capilar debido a la tensión superficial [mm]

## Anexo B. Listado de tablas y figuras

<b>Figura 2.0.2.</b> Número de patentes sobre electrosprays por año de solicitud .....	25
<b>Figura 2.1.1.</b> Representación esquemática del cono de Taylor .....	27
<b>Figura 2.3.1.</b> Modelos de evaporación iónica de Iribarne & Thomson y de Dole .....	39
<b>Figura 2.3.2.</b> Ion y carga imagen equidistantes en un material sometido a un campo eléctrico externo ( $E$ ).....	36
<b>Figura 4.1.1</b> $m_t/T$ en función de la velocidad de eyección del combustible .....	55
<b>Figura 4.1.2</b> Propulsantes tradicionales y propuestos en relación a su masa / carga .....	56
<b>Figura 4.2.1</b> Rendimiento en función de la fracción de corriente iónica .....	59
<b>Figura 4.2.2</b> Impulso específico normalizado vs. fracción de corriente iónica ....	60
<b>Figura 5.0.1</b> Esquema de funcionamiento instalación TOF .....	64
<b>Figura 5.0.2.</b> Fotografía de la primera instalación TOF .....	67
<b>Figura 5.1.1.</b> Capilar y electrospray.....	69
<b>Figuras 5.1.2a y 5.1.2b.</b> Conductivización del capilar afilado .....	70
<b>Figura 5.1.3.</b> Vial contenedor del líquido propulsante a ensayar .....	71
<b>Figuras 5.2.1a y 5.2.1b.</b> Vistas lateral y frontal de la cámara pequeña .....	72
<b>Figura 5.2.2.</b> Bomba mecánica de vacío.....	75
<b>Figura 5.2.3.</b> Bomba turbomolecular de vacío.....	75
<b>Figura 5.3.1.</b> Esquema del sistema de sujeción y calentamiento del capilar .....	76
<b>Figura 5.3.2.</b> Pieza de entrada.....	77
<b>Figura 5.3.3.</b> Pieza de entrada.....	79
<b>Figura 5.3.4.</b> Disposición y función del Extractor .....	80
<b>Figura 5.4.1.</b> Esquema de funcionamiento del interruptor .....	82
<b>Figura 5.4.2.</b> Esquema electrónico del interruptor de alto voltaje .....	83
<b>Figura 5.4.3.</b> Comportamiento del interruptor.....	84
<b>Figura 5.4.4.</b> Interruptor de alto voltaje .....	85
<b>Figura 5.4.5.</b> Divisor de tensión .....	86
<b>Figura 5.5.1.</b> Esquema de funcionamiento de captación de la señal.....	88
<b>Figura 5.5.2.</b> Colector.....	89
<b>Figura 5.5.3.</b> Vista frontal del colector.....	90

<b>Figura 5.5.4.</b> Ubicación del colector dentro de la cámara de vacío .....	90
<b>Figura 5.5.5.</b> Posicionamiento del colector .....	91
<b>Figura 5.5.6.</b> Circuito electrónico del Electrómetro .....	92
<b>Figura 5.5.7.</b> Circuito real que compone el Electrómetro .....	93
<b>Figura 5.5.8.</b> Ensayo de comportamiento del Electrómetro .....	95
<b>Figuras 5.5.9a, 5.5.9b y 5.5.9c.</b> Comportamiento del Electrómetro .....	97
<b>Figura 5.6.1.</b> Sistema de tratamiento de datos.....	98
<b>Figura 6.2.1.1.</b> Composición del EMI-BF <sub>4</sub> .....	113
<b>Figura 6.2.1.2.</b> Electrospray de EMI-BF <sub>4</sub> a caudales altos.....	114
<b>Figura 6.2.1.3.</b> Electrospray de EMI-BF <sub>4</sub> a caudales bajos .....	114
<b>Figura 6.2.1.4.</b> EMI-BF <sub>4</sub> con distancia de vuelo de 18.28cm .....	118
<b>Figura 6.2.1.5.</b> Pendientes asociadas a cada escalón .....	119
<b>Figura 6.2.1.6.</b> Distribución de energías asociadas a iones de la misma masa	120
<b>Figura 6.2.1.7.</b> Evolución de las corrientes en función del flujo másico .....	122
<b>Figura 6.2.1.8.</b> Evolución de las corrientes en función del campo eléctrico.....	122
<b>Figura 6.2.1.9.</b> Intensidad adimensional de gotas frente al tiempo de vuelo ....	123
<b>Figura 6.2.1.10.</b> Efecto del voltaje en Electrosprays de EMI-BF <sub>4</sub> a bajos caudales .....	127
<b>Figura 6.2.1.11.</b> Electrospray de EMI-BF <sub>4</sub> a 25°C.....	128
<b>Figura 6.2.1.12.</b> Electrospray de EMI-BF <sub>4</sub> a 130°C .....	130
<b>Figura 6.2.2.1.</b> Electrosprays de EMI-Im a 19°C.....	134
<b>Figura 6.2.2.2.</b> Electrosprays de EMI-Im a 61.8°C.....	134
<b>Figura 6.2.2.3.</b> Electrosprays de EMI-Im a 82.55°C .....	135
<b>Figura 6.2.2.4.</b> Electrosprays de EMI-Im a 141.8°C .....	135
<b>Figura 6.2.2.5.</b> Electrosprays de EMI-Im a 163.9 °C .....	136
<b>Figura 6.2.2.6.</b> Electrosprays de EMI-Im a 191.1°C .....	136
<b>Figura 6.2.2.7.</b> Electrosprays de EMI-Im en modo negativo a 22°C .....	137
<b>Figura 6.2.2.8.</b> Electrosprays de EMI-Im en modo negativo a 110°C.....	137
<b>Figura 6.2.2.9.</b> Electrosprays de EMI-Im en modo negativo a 155 °C .....	138
<b>Figura 6.2.3.1.</b> Electrosprays de EMI-BETI a 22°C.....	142
<b>Figura 6.2.3.2.</b> Electrosprays de EMI-BETI a 56°C.....	143
<b>Figura 6.2.3.3.</b> Electrosprays de EMI-BETI a 119°C .....	143
<b>Figura 6.2.3.4.</b> Electrosprays de EMI-BETI a 143°C .....	144

<b>Figura 6.2.3.5.</b> Electrosprays de EMI-BETI a 185°C .....	144
<b>Figura 6.2.4.1.</b> Electrosprays de EMI-METHIDE a 21°C.....	148
<b>Figura 6.2.4.2.</b> Electrosprays de EMI-METHIDE a 85.4°C.....	148
<b>Figura 6.2.4.3.</b> Detalle de escalones iónicos de EMI-METHIDE a 85.4 °C .....	149
<b>Figura 6.2.4.4.</b> Detalle de escalones iónicos de EMI-METHIDE a 85.4 °C .....	149
<b>Figura 6.2.4.5.</b> Electrosprays de EMI-METHIDE a 216 °C.....	150
<b>Figura 6.2.5.1.</b> Electrosprays de BMI-BETI a 24 °C .....	153
<b>Figura 6.2.5.2.</b> Electrosprays de BMI-BETI a 85 °C .....	154
<b>Figura 6.2.5.3.</b> Detalle escalón iónico de electrospray de BMI-BETI a 85.7 °...	154
<b>Figura 6.2.5.4.</b> Electrosprays de BMI- BETI a 128 °C .....	155
<b>Figura 6.2.5.5.</b> Electrosprays de BMI-BETI a 204.8 °.....	155
<b>Figura 6.2.5.6.</b> Electrosprays de BMI-BETI en modo negativo a 206.2 °C .....	156
<b>Figura 6.2.6.1.</b> Electrosprays de DMPI-Beti a 19.5 °C .....	159
<b>Figura 6.2.6.2.</b> Electrosprays de DMPI-Beti a 134.5 °C .....	159
<b>Figura 6.2.6.3.</b> Detalle de electrosprays de DMPI-Beti a 19.5 °C y 23.4 cm.....	160
<b>Figura 6.2.6.4.</b> Electrosprays de DMPI-Beti a 212°C.....	160
<b>Figura 6.2.6.5.</b> Electrosprays de DMPI-Beti en modo negativo a 134.3 °C.....	161
<b>Figura 6.2.7.1.</b> Electrosprays de DMPI-Methide a 28 °C.....	165
<b>Figura 6.2.7.2.</b> Electrosprays de DMPI-Methide a 47 °C.....	165
<b>Figura 6.2.7.3.</b> Electrosprays de DMPI-Methide a 77 °C.....	166
<b>Figura 6.2.7.4.</b> Electrosprays de DMPI-Methide a 119 °C .....	166
<b>Figura 6.2.7.5.</b> Detalle de electrospray de DMPI-Methide a 119 °C a larga distancia de vuelo.....	167
<b>Figura 6.2.7.6.</b> Electrosprays de DMPI-Methide a 142 °C .....	167
<b>Figura 6.2.8.1.</b> Electrosprays de Cyphos-TfO <sub>2</sub> N a 24 °C .....	171
<b>Figura 6.2.8.2.</b> Electrosprays de Cyphos-TfO <sub>2</sub> N a 53.4 °C.....	172
<b>Figura 6.2.8.3.</b> Electrosprays de Cyphos-TfO <sub>2</sub> N a 130.1 °C.....	172
<b>Figura 6.2.8.4.</b> Electrosprays de Cyphos-TfO <sub>2</sub> N a 160.4 °C.....	173
<b>Figura 6.2.8.5.</b> Electrosprays de Cyphos-TfO <sub>2</sub> N a 209.6 °C.....	173
<b>Figura 6.2.8.6.</b> Electrosprays de Cyphos-TfO <sub>2</sub> N a 209.6 °C.....	174
<b>Figura 6.2.8.7.</b> Electrosprays de Cyphos-TfO <sub>2</sub> N en modo negativo a 160.6 °C	174
<b>Figura 6.2.9.1.</b> Electrosprays de Cyphos-(CN) <sub>2</sub> N a 28 °C .....	178
<b>Figura 6.2.9.2.</b> Electrosprays de Cyphos-(CN) <sub>2</sub> N a 28 °C (efecto del voltaje) ..	178

<b>Figura 6.2.9.3.</b> Electrospays de Cyphos-(CN) <sub>2</sub> N a 127.2 °C .....	179
<b>Figura 6.2.9.4.</b> Electrospays de Cyphos-(CN) <sub>2</sub> N a 192 °C .....	179
<b>Figura 6.2.9.5.</b> Electrospays de Cyphos-(CN) <sub>2</sub> N a 28 °C en modo negativo...	180
<b>Figura 6.2.9.6.</b> Electrospays de Cyphos-(CN) <sub>2</sub> N a 181.5 °C en modo negativo .....	180
<b>Figura 6.2.10.1.</b> Electrospays de MPI a 22 °C .....	184
<b>Figura 6.2.10.2.</b> Electrospays de MPI a 83.7 °C .....	184
<b>Figura 6.2.10.3.</b> Electrospays de MPI a 157.4 °C .....	185
<b>Figura 6.2.10.4.</b> Electrospays de MPI a 207.1 °C .....	185
<b>Figura 6.2.10.5.</b> Detalle de escalones de Electrospays de MPI .....	186
<b>Figura 6.5.1.</b> Gráfica de la emisión iónica a diferentes distancias .....	198
<b>Figura 6.5.2.</b> Emisión del monómero del EMI-BF <sub>4</sub> en función del ángulo .....	199
<b>Figura 6.5.3.</b> Emisión del dímero del EMI-BF <sub>4</sub> en función del ángulo.....	199
<b>Figuras 6.5.4 y 6.5.5.</b> Densidad de corriente en función del ángulo.....	203
<b>Figura AC1.</b> Esquema de medición de la tensión superficial .....	227
<b>Figura AD1.</b> Experimento para medir el potencial de parada.....	230
<b>Figura AD2.</b> Forma típica de las gráficas obtenidas en el experimento de parada de potencial.....	231
<b>Figura AE1.</b> Concepción artística de los 3 satélites de LISA midiendo las ondas gravitacionales .....	234
<b>Figura AE2.</b> Concepción artística del sistema de micropropulsión de LISA para compensar las perturbaciones .....	234
<b>Figura AE3.</b> Concepción del sistema de micropropulsión.....	236
<b>Tabla 3.1.1.</b> Velocidades típicas de eyección en vacío para cohetes químicos .	43
<b>Tabla 5.1.1</b> Capilares de sílica empleados .....	68
<b>Tabla 5.1.2</b> Capilares de acero empleados .....	68
<b>Tabla 6.1.1.</b> Masas de aniones y cationes de los principales líquidos iónicos..	108
<b>Tabla 6.1.2.</b> Constantes físicas de los líquidos iónicos a estudio.....	109
<b>Tabla 6.1.3.</b> Líquidos iónicos sintetizados por laboratorios Merck .....	111
<b>Tabla 6.2.1.1.</b> Masas teóricas de los diferentes iones del EMI-BF <sub>4</sub> .....	116
<b>Tabla 6.2.1.2.</b> Valores corregidos de las gráficas 6.2.1.2 y 6.2.1.3 con la transparencia de la malla del colector .....	121



<b>Tabla 6.2.1.3.</b> Variables propulsivas del EMI-BF <sub>4</sub> a 26°C y con capilar de 20micras de diámetro.....	125
<b>Tabla 6.2.1.4.</b> Variables propulsivas del EMI-BF <sub>4</sub> a diferentes temperaturas ...	131
<b>Tabla 6.2.2.1.</b> Variables propulsivas del EMI-Im en modo positivo a diferentes temperaturas.....	138
<b>Tabla 6.2.3.1.</b> Variables propulsivas del EMI-BETI en modo positivo a diferentes temperaturas.....	145
<b>Tabla 6.2.4.1.</b> Variables propulsivas del EMI-METHIDE a diferentes temperaturas.....	150
<b>Tabla 6.2.5.1.</b> Variables propulsivas del BMI-BETI en modo positivo a diferentes temperaturas.....	156
<b>Tabla 6.2.6.1.</b> Variables propulsivas del DMPI-Beti en modo positivo a diferentes temperaturas.....	162
<b>Tabla 6.2.6.2.</b> Variables propulsivas del DMPI-Beti en modo negativo a diferentes temperaturas.....	162
<b>Tabla 6.2.7.1.</b> Variables propulsivas del DMPI-Methide a diferentes temperaturas .....	168
<b>Tabla 6.2.8.1.</b> Variables propulsivas del Cyphos-TfO <sub>2</sub> N en modo positivo a diferentes temperaturas.....	175
<b>Tabla 6.2.8.2.</b> Variables propulsivas del Cyphos-TfO <sub>2</sub> N en modo negativo a diferentes temperaturas.....	175
<b>Tabla 6.2.9.1.</b> Variables propulsivas del Cyphos-(CN) <sub>2</sub> N a diferentes temperaturas en modo positivo.....	181
<b>Tabla 6.2.9.2.</b> Variables propulsivas del Cyphos-(CN) <sub>2</sub> N a diferentes temperaturas en modo negativo .....	181
<b>Tabla 6.2.10.1.</b> Variables propulsivas del MPI en modo positivo a diferentes temperaturas.....	186
<b>Tabla 6.3.1.</b> Conductividad y temperaturas de aparición de iones, de aparición del régimen iónico dominante y del régimen iónico puro para los líquidos estudiados.....	188
<b>Tabla. 6.4.1.</b> Líquidos iónicos con elevada conductividad y tensión superficial a temperatura ambiente.....	193
<b>Tabla 6.5.1.</b> Distribución de velocidades para el monómero .....	201

<b>Tabla 6.5.2.</b> Distribución de velocidades para el dímero .....	201
--	-----

## Anexo C. Medida de tensión superficial

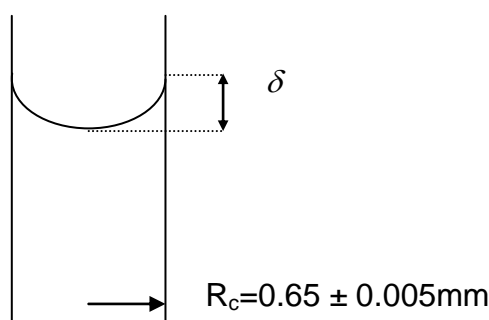
Los valores de tensión superficial aportados que no contienen referencia bibliográfica, fueron obtenidos experimentalmente mediante el método del tubo capilar. Este método permite calcular dicha propiedad a partir la altura que sube un líquido por un tubo muy estrecho como consecuencia del efecto de capilaridad, y del ángulo que forma el menisco del líquido con la pared de dicho tubo.

La tensión superficial se calcula por lo tanto mediante la siguiente fórmula:

$$\gamma = \frac{\rho g h R_c}{2 \cos \theta} \quad (\text{AC.1})$$

siendo  $R_c$  el radio del tubo capilar, y  $\theta$  el mencionado ángulo que forman la tangente de la superficie libre del agua en su punto de contacto con la pared y la propia pared.

Este ángulo se puede medir experimentalmente con ayuda del microscopio, sin más que observar la diferencia de altura entre el máximo y el mínimo del menisco:



**Figura AC1.** Esquema de medición de la tensión superficial.

De donde podemos obtener una expresión para el Coseno del ángulo:

$$\cos\theta = 2 \frac{\frac{\delta}{R_c}}{1 + \left(\frac{\delta}{R_c}\right)^2} \quad (\text{AC.2})$$

Calculado el ángulo mediante esta expresión, se utiliza la expresión anterior a ésta como ya se ha descrito para calcular la Tensión Superficial. Como el método puede resultar un tanto impreciso, se repite el experimento varias veces y se obtiene un valor medio, ajustando el valor final con una corrección gravitatoria iterativa.

## Anexo D. Potencial de aceleración

El cálculo de las variables más destacadas tales como el flujo másico, el empuje, el impulso específico y el rendimiento, requiere conocer con exactitud el valor de la energía eléctrica aportada que se transforma en energía cinética.

Casi todo proceso de transformación de energía lleva asociado unas pérdidas intrínsecas, que en este caso también están presentes. El potencial de alto voltaje suministrado por la fuente de alimentación no se emplea exclusivamente en acelerar las partículas emitidas (energía cinética), sino que parte de él también es empleado en vencer una serie de resistencias que encuentra por el camino, por lo que el voltaje de salida de la fuente no tiene porque ser el voltaje en la punta del capilar.

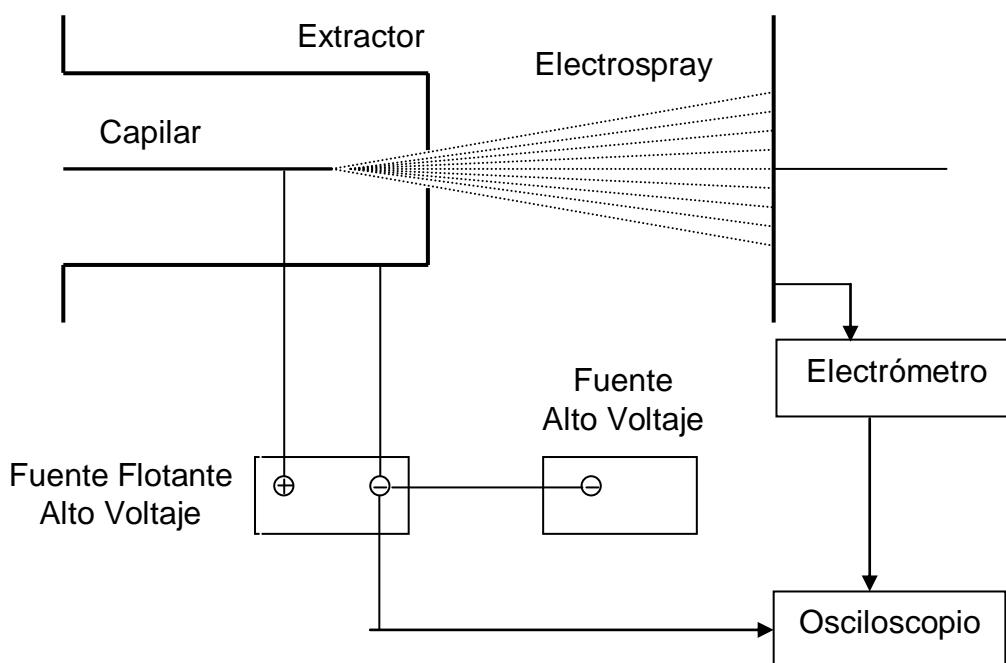
El primer punto de pérdidas de dicho potencial se encuentra en el interruptor de alto voltaje. Cuando el interruptor deja pasar toda la corriente suministrada en su entrada, los transistores del circuito que lo forman, actúan idealmente como un circuito abierto, no permitiendo que la corriente se desvíe por ninguna de las dos ramas que lo forman. Por el contrario, cuando el interruptor esta cerrado, los transistores funcionan como un cortocircuito, originando que la corriente entrante no alcance la salida. La sucesión de estos dos estados hace que el electrospray se forme o se interrumpa, produciendo una emisión intermitente.

La no idealidad del sistema de interrupción, hace que se desvíe parte de la corriente entrante por las ramas de los transistores cuando estos actúan como circuito abierto, originando que el voltaje de salida no sea el mismo que el de entrada. Estas pérdidas, aunque no muy grandes, deben ser tenidas en cuenta. Para ello no se puede medir directamente el voltaje de salida del interruptor con un voltímetro, ya que la resistencia interna de éste es siempre comparable con la resistencia típica del circuito, por lo que la medida obtenida se vería afectada por el propio circuito del instrumento, no siendo correcta. Este problema, como ya se explicó en la sección del interruptor, se solucionó poniendo un divisor resistivo

con una resistencia mucho más grande que la del interruptor. El voltímetro puede medir ahora a continuación del divisor, y se obtiene el valor real sin más que multiplicar por la constante apropiada. Esta operación se puede realizar mientras se realizan los experimentos normales, por lo que se conoce en todo momento el valor real del voltaje aplicado.

Una vez conocido el valor real del voltaje aplicado, queda por determinar el valor del voltaje real de aceleración (el que se convierte íntegramente en energía cinética). El voltaje de aceleración se puede medir experimentalmente realizando un experimento denominado como Potencial de aceleración (o de parada), que consiste en aplicar un campo opuesto que frene las partículas emitidas, de forma que el voltaje necesario para frenarlas es el voltaje de aceleración con signo contrario.

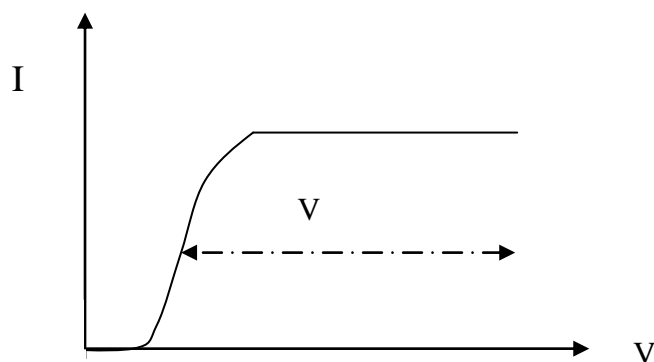
La figura AD1 muestra el esquema de funcionamiento para este experimento que permite medir las pérdidas en la formación de electrospray.



**Figura AD1.** Experimento para medir el potencial de parada.

El electrospray se forma como consecuencia de la diferencia de potencial establecida entre la aguja capilar y el extractor, mediante una fuente flotante. Una segunda fuente con un solo polo (positivo) se conecta al polo negativo de la anterior fuente y por lo tanto al extractor. A medida que subimos el voltaje en la segunda fuente, estamos disminuyendo la diferencia de potencial entre el extractor y la aguja, por lo que llegará un momento que dicha diferencia de potencial no será suficiente para compensar las fuerzas de capilaridad y establecer el cono. En este momento conocemos el voltaje aplicado por la fuente flotante y por la de un solo polo, siendo el valor de la segunda el voltaje de aceleración.

Toda la información se registra en el osciloscopio a través de un cable especial de alto voltaje que a su vez es un divisor de tensión, y se observa la intensidad recibida en el electrómetro en función del voltaje del polo negativo.



**Figura AD2.** Forma típica de las gráficas obtenidas en el experimento de parada de potencial.

De esta forma es como se han obtenido los voltajes de aceleración utilizados para calcular las variables de más interés. La experiencia demuestra que el voltaje de aceleración suele ser aproximadamente de un 80%-90% del voltaje de entrada en el interruptor.





## **Anexo E. Misiones espaciales LISA y LISA PATHFINDER con propulsión eléctrica**

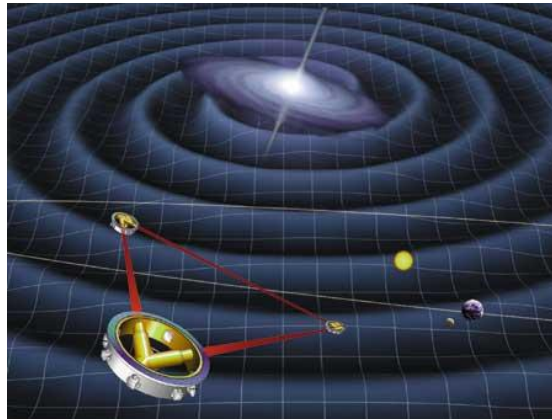
La misión LISA PATHFINDER / ST7 se desarrolla conjuntamente entre la ESA (European Space Agency) y la NASA (National Agency for Space Administration) como medio demostrador para las tecnologías clave necesarias en la posterior misión LISA (Laser Interferometer Space Antenna).

La misión LISA tiene como objetivo la mejora de nuestro conocimiento del universo, en particular mediante la medición de las órbitas gravitacionales predichas de forma teórica por Einstein en 1916 y causadas por el movimiento de objetos de masas muy elevadas tales como los agujeros negros. La medición de este fenómeno permitiría “mapear” las deformaciones espacio-temporales del universo y en general mejorar el conocimiento del mismo a través de la Teoría General de la Relatividad de Einstein.

La medición de tal fenómeno es sin embargo compleja. En particular, LISA se compone de tres aeronaves separadas entre sí cinco millones de kilómetros y dispuestas en forma de triángulo equilátero, con una instrumentación determinada que permite localizar a cada una entre sí, y de forma coordinada, medir el paso de dichas ondas gravitacionales. Estas ondas afectarían a cualquier elemento que encontraran a su paso (un cuerpo sólido vibra si la distorsión es del mismo tamaño que él mismo), por lo que cuerpos muy distantes sufrirían de tal distorsión en forma de movimiento relativo a medida que las ondas pasan a través. Este movimiento, aunque muy pequeño, podría ser medido mediante modernas técnicas de interferometría láser y en particular se centraría en la detección de ondas gravitacionales de muy baja frecuencia (0.0001 – 0.1 Hz) que no podrían ser medidas desde la tierra por métodos tradicionales.

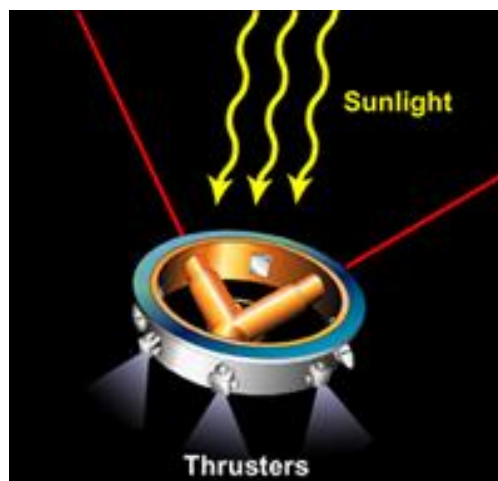
La instrumentación necesaria para lograr medir por interferometría láser dicho movimiento es además complicada por la precisión requerida. En particular, se

estima necesario que LISA sea capaz de tomar medidas con una precisión 100 veces mayor la jamás alcanzada.



**Figura AE1.** Concepción artística de los 3 satélites de LISA midiendo las ondas gravitacionales. (<http://lisa.jpl.nasa.gov/galleries/lisa-waves.html>)

Otro de los puntos críticos, consiste en lograr que los satélites permanezcan en forma de órbita libre, sin ser perturbados por ninguna influencia externa, como viento solar, etc. Para lograrlo, es necesario dotarlos de un sistema capaz de medir dichas perturbaciones y una forma de compensarlo. Para lograr esto último se necesita un sistema de propulsión capaz de generar empujes en el entorno del  $\mu\text{N}$  (o menores) con alta capacidad de regulación y muy elevada precisión, características que encajan a la perfección con las propiedades del electrospray como sistema de propulsión.



**Figura AE2.** Concepción artística del sistema de micropropulsión de LISA para compensar las perturbaciones (ej:viento solar).(<http://lisa.jpl.nasa.gov/index.html>)

Debido a la elevada complejidad de los sistemas anteriormente descritos, y con el objetivo de probar y desarrollar las tecnologías necesarias hasta el grado de madurez requerido, se considera adecuado el lanzamiento de una misión previa a la misión LISA, denominada LISA PATHFINDER (previamente ST7), cuya puesta en órbita está inicialmente prevista para el año 2010.

El paquete de instrumentación que será probado en LISA Pathfinder contempla dos líneas de trabajo independientes:

- LTP (Lisa Technology Package): Desarrollado por la ESA y formado por unas masas de prueba, sistema de metrología, software de control de órbita libre y un sistema de micropropulsión eléctrica tipo FEEP (Field Emisión Electric Propulsión).
- DRS (Disturbance Reduction System): Desarrollado por la NASA y formado por un sensor inercial y el sistema de control de órbita libre, además de un motor de micropropulsion eléctrica coloidal vía electrospray, conceptualmente similar a los descritos en le transcurso de la presente tesis y con la sustancia EMI-Im como propelente, también estudiada en este trabajo.

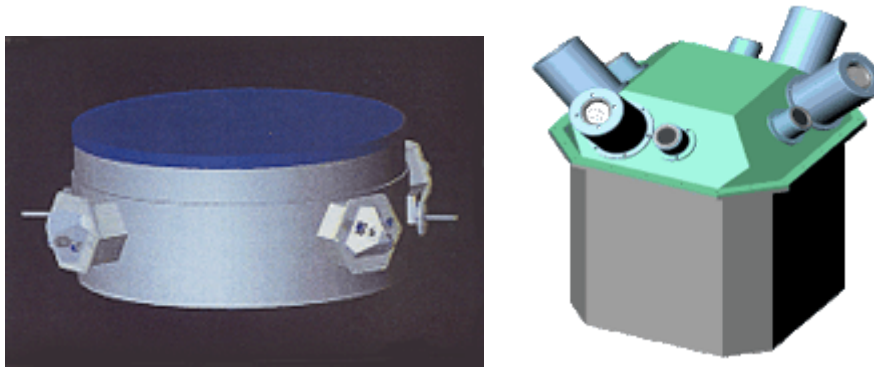
Ambos sistemas serán probados en el espacio para comprobar su correcto funcionamiento (90 días el LTP y 70 el DRS), con el objetivo de poder elegir entre las diferentes tecnologías planteadas y optar por un diseño definitivo para la misión LISA. Esta misión será además la primera en la que se usa el electrospray como sistema de propulsión, por lo que servirá para demostrar su viabilidad y considerar su uso para futuras misiones.

Entre otros conceptos, los paquetes DRS y LTP deberán de ser capaces de demostrar su validez frente a ciertos aspectos:

- capacidad de medida en el espacio de fuerzas en el entorno del femtonewton ( $10^{-5}$  N)

- capacidad para orbitar de forma completamente libre, compensando las pequeñas perturbaciones externas.
- capacidad de generar ultra bajas aceleraciones en el espacio.

Respecto al sistema de micropropulsión empleado para compensar las perturbaciones externas, la tecnología propuesta por la NASA, utiliza por primera vez un sistema electrospray como medio de propulsión eléctrica en régimen coloidal. El motor, capaz de producir unos  $30\mu\text{N}$ , está compuesto por varios clusters situados en el perímetro exterior, capaces de generar empuje suficiente para controlar el satélite respecto de los seis grados de libertad. Actuando sobre el voltaje de aceleración del electrospray, se puede controlar con la precisión requerida. Está diseñado por la empresa estadounidense Buseck, y la Universidad de Yale, participa a nivel de investigación fundamental a través del grupo de investigación liderado por Fernández de la Mora, bajo el cual se enmarca la realización de esta tesis doctoral.



**Figura AE3.** Concepción del sistema de micropropulsión.

(<http://nmp.jpl.nasa.gov/st7Indez.html>)